

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université de Batna
Faculté des sciences

Département Science de la matière

Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme

Magister en Physique

Option : PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES ET SEMI-
CONDUCTEURS

Présenté par :

SOLTANI Fatiha

Thème

***Investigation théorique des propriétés structurales et
électroniques des systèmes binaires CeX , LaX , EuX ($X=S$,
 Se , Te)***

Soutenu le : 19/01/2012

Devant le jury:

Aissa Belgacem.Bouzida	Prof	Université de Batna	Président
Hakim.Baaziz	M.C A	Université de M'Sila	Rapporteur
El-Djemai.Belbacha	Prof	Université de Batna	Examineur
Yassine.Djaballah	M.C A	Université de Batna	Examineur
Zoulikha.Charifi	M.CA	Université de M'Sila	Examineur

Dédicaces

*J*e dédie ce modeste travail

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Soltani Fatima

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de Batna

Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur, à M. **Baaziz Hakim** qui m'a proposé cette thèse. Sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa patience, sa détermination et la liberté de manœuvre qu'il m'a accordé ont été pour moi un exemple et un soutien particulièrement efficaces dans les moments de doute. En plus de m'avoir fait prendre contact avec le monde de la recherche. Et ses aides techniques, son savoir scientifique.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur **A. Belgacem Bouzida** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à messieurs le prof **El-Djemai Belbacha** et le Docteur **Djaballah Yacine** et Docteur **Charifi Zoulikha**, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Mes remerciements à mes collègues et mes amis.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout mon frère **Mohamed**, et mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Introduction générale.....	1

Chapitre I :LaThéorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
--

I.1. Introduction.....	4
I.2.L'équation de Schrödinger d'un cristal.....	4
I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.4. L'approximation de Hartree.....	7
I.5. L'approximation de Hartree-Fock.....	9
I.6. L'approximation de Hartree-Fock-Slater.....	10
I.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
I.7.1.L'état fondamental.....	11
I.7.2.L'approche de Thomas-Fermi.....	11
I.7.3.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	12
I.7.4.L'équation de khon et sham.....	13
I.8. Les approximations utilisées en DFT.....	15
I.8.1.L'approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.8.1.a La méthode X_{α}	16
I.8.1.b L'approximation de Ceperley et Alder.....	17
I.8.1.c L'approximation de Hedin et Lunqdvist.....	17
1.8.2.L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	18
1.9. L'auto-cohérence dans les calculs.....	19

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction.....	21
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	24
II.4. L'effet de l'énergie de linéarisation.....	25
II.5. Construction des fonctions radiales.....	26
II.6.Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	26
II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	26
II.6.2. Traitement des effets de spin-orbite	27
II.6.3. Développement en orbital local.....	27

II.7.Wien 2K.....	28
II.8.Structure du code Wien 2K.....	29

Chapitre III : Résultats et discussions
--

III.1. Introduction	30
III.2.Détails de calculs	30
III.3. Propriétés structurales des composés CeX, LaX, EuX	33
III.3.1.Etude de la stabilité de phase des binaires CeX, LaX, EuX.....	33
III.3.2.Transformation structurale de phase à haute pression	46
III.4. Propriétés électronique des composés CeX, EuX, LaX.....	57
III.4.1. Bandes d'énergies et densité d'états électronique	57
III.4.2.Densité de charge de CeX,LaX,EuX.....	77
Conclusion générale.....	81
Référence.....	83
Résumé	87

Liste des figures

Fig. I.1: Diagramme de la résolution des équations Kohn-Sham.....	20
Fig. II.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.	21
Fig.II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	22
Fig. II.3: Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.....	27
Fig. II.4: La structure du programme Wien 2k.....	29
Fig.III.1: La maille conventionnelle de la structure cubique a face centré (B1)	32
Fig.III.2: La maille conventionnelle de la structure cubique simple (B2)	32
Fig.III.3: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	37
Fig.III.4: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	38
Fig.III.5: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	39
Fig.III.6: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	40
Fig.III.7: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	41
Fig.III.8: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	42
Fig.III. 9: L'énergie en fonction du volume de structure B1,B2 de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	43
Fig.III.10: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	44
Fig.III.11: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	45
Fig.III.12: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de CeS obtenue	

par les deux approximations GGA et LDA.....	48
Fig.III.13: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	49
Fig.III.14: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	50
Fig.III.15: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	51
Fig.III.16: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	52
Fig.III.17: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	53
Fig.III.18: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	54
Fig.III.19: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	55
Fig.III.20: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	56
Fig.III.21: Première zone de Brillouin d'un réseau CFC les points de haute symétrie sont indiqués.....	57
Fig.III.22: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CeS, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	59
Fig.III.23: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CeS, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).....	60
Fig.III.24: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CeSe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	61
Fig.III.25: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CeSe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	62
Fig.III.26: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CeTe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	63
Fig.III.27: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CeTe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	64

Fig.III.28: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	65
Fig.III.29: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	66
Fig.III.30: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	67
Fig.III.31: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	68
Fig.III.32: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	69
Fig.III.33: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	70
Fig.III.34: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	71
Fig.III.35: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	72
Fig.III.36: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	73
Fig.III.37: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA de type(B2).....	74
Fig.III.38: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).....	75
Fig.III.39: Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de EuTeobtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).....	76
Fig.III.40: Densité de charge de CeX obtenue par l'approximation GGA dans les phases (B1,B2).....	78
Fig.III.41: Densité de charge de LaX obtenue par l'approximation GGA dans les phases (B1,B2).....	79
Fig.III.42: Densité de charge de EuX obtenue par l'approximation GGA dans les phases (B1,B2).....	80

Liste des tableaux

Tab.III.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CeX, LaX, EuX (X=S, Se, Te) dans la structure cubique Centré (NaCl, B1).....	31
Tab.III.2: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CeX, LaX, EuX (X=S, Se, Te) dans la structure cubique Centré (CsCl, B2).....	31
Tab.III.3: Le paramètre du réseau d'équilibre. Le module de compressibilité B et Sa dérivé B' de CeX, LaX, (X=S, Se, Te) dans la phase NaCl (B1) et dans la phase CsCl(B2)	35
Tab.III.3: Le paramètre du réseau d'équilibre. Le module de compressibilité B et Sa dérivé B' de EuX (X=S, Se, Te) dans la phase NaCl (B1) et dans la phase CsCl(B2)	36
Tab.III.4: Les valeurs de la pression en fonction de l'enthalpie et l'énergie totale pour CeX, LaX et EuX en utilisant : (a) LDA, (b) GGA	47

Introduction Générale

Introduction Générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comporte un grand nombre des domaines importants tel que les métaux et semi-conducteurs. Elles jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (Solides) dans l'industrie. Il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques ...etc.

Actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux est devenu par ordinateur. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus, ou bien des nouveaux matériaux fabriqués avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

A présent plusieurs méthodes sont disponibles, et qui peuvent être regroupées en deux grandes familles :

- ❖ **Méthode empirique** : le potentiel d'interaction entre les atomes est obtenu par ajustement sur des données expérimentales ou théoriques.
- ❖ **Méthode ab-initio** : appelées aussi les calculs du premier principe, car elles débutent des équations de mouvement de base (équation de Schrödinger ou de Dirac) sans utiliser aucun paramètre empirique, ces méthodes cherchent à obtenir une résolution approchée de cette équation pour l'obtention d'une fonction d'onde d'un système à N corps.

Les théoriciens ont développé des méthodes, parmi ces méthodes, la méthode dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut.

Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu

remplacer des expériences très coûteuse ou même irréalisables en laboratoire et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec cout minimum, la connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent, le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) pour calculer les propriétés structurales et électroniques des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Les premiers méthodes « quantiques » développés ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock, on transforme l'équation de Schrödinger en un système d'équation que numériquement l'on peut résoudre.

La DFT est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Les métaux forment une classe importante des matériaux technologiques qui sont exploitées largement pour leur ductilité et de hautes conductivités électrique et thermique.

La plupart des terres rares monochalcogénures CeX , LaX , et EuX ($X=S, Se, Te$) cristallisent dans la structure cubique à face centrées de type (NaCl) à la pression ambiante. On été un sujet de grand intérêt en raison de leurs propriétés optique [2, 3] magnétique [4] électrique [5] et d'autre propriétés physico-chimique [6].

Certains des terres rares monochalcogénides sont des isolant et sont transformé a des métaux de transition si on a exposé par le dopage ou par haute pression [7].

Lorsque les éléments LaSe et LaS sont trivalent, ils ont des propriétés métalliques dans les températures ambiante [3, 8] et aussi ce sont des supraconducteurs dans les températures de l'ordre de 0,8 à 1,5 K [5].

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée) et les propriétés électroniques (bande d'énergie et densité d'états, densité de charge) des composés CeX, LaX et EuX (X=S, Se, Te) et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres : Dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur les fondements théoriques, elle est composée des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA). et dans le deuxième chapitre présente la méthode FP.LAPW (full potential linearized augmented plane Wave).

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats principaux obtenus, telles que l'étude des propriétés structurales des composés binaire CeX, LaX et EuX, et aussi l'étude des propriétés électroniques de ces composés, et leurs interprétation, et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux et théoriques dans les deux phases B1, B2.

Finalement on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

***Théorie de la fonctionnelle
de la densité***

I.1.Introduction :

Les solides sont constitués par une association des particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative, le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions +électrons) à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de l'équation de Schrödinger [9].

I.2. L'équation de Schrödinger d'un cristal :

En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par [10].

$$H\psi = E\psi \quad (I.1)$$

S'écrit aussi sous la forme :

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (I.2)$$

Où

H : L'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

ψ_n : La fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n .

E_n : L'énergie totale du système, avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système [1, 9].

Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (I.3)$$

Cette équation dans le cas non relativiste, pour un système composé de :

N_e : Electrons liés de coordonnées d'espace $\vec{r}_i$, et de N_N noyaux de charge Z_N , de masse m_N et de coordonnées d'espace $\vec{R}_N$;

m_e : La masse de l'électron ;

e : La charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1) ;

Δ_i et Δ_N : L'énergie cinétique respectivement de l' $i^{\text{ème}}$ électron et du $N^{\text{ème}}$ noyau ;

$Z_N, Z_{N'}$: Les nombres atomiques des noyaux N et N' ;

r_i, r_j : Les positions des électrons (i) et (j) respectivement ;

$R_N, R_{N'}$: Les positions des noyaux N et N' , respectivement.

L'équation est écrite en unité atomiques (U.a) qui repose sur le choix [1, 10]:

$$\hbar = m_e = e = 1$$

L'unité de longueur est de Bohr $a_0 = 0,5292 \text{ \AA}$ et $4\pi\epsilon_0=1$

D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H_{TOT} = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (I.4)$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{ee} , V_{NN} et V_{eN} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i \text{ (est l'énergie cinétique des électrons)} \quad (I.5)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_N \Delta_N \text{ (est l'énergie cinétique des noyaux)} \quad (I.6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (interaction répulsive (électron - électron))} \quad (I.7)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{N,\hat{N} \neq N} \frac{e^2 Z_N Z_{\hat{N}}}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_N - \vec{R}_{\hat{N}}|} \text{ (interaction répulsive (Noyau - Noyau))} \quad (I.8)$$

$$V_{eN} = - \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \text{ (interaction attractive (Noyau - électron))} \quad (I.9)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (I.2), il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques[9].

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre des particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Un noyau atomique possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. D'après Born et Oppenheimer [11], leur mouvement ne pourra être effectué par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance donc on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons ainsi on néglige l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux V_{NN} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies pour une position $\vec{R}$ donnée des noyaux, seule la contribution électronique $E_{el}(\vec{R})$ à l'énergie totale E_n est nécessaire pour déterminer les propriétés du système. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger ; l'une la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique, cette approximation est dite adiabatique, de Born-Oppenheimer [11].

Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction $\psi_n(\{r_i\}, \{R_N\})$ sous la forme.

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\}) \cdot \mathcal{X}(\{\vec{R}_N\}) \quad (I.10)$$

Où $\mathcal{X}(\{\vec{R}_N\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\})$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions $\vec{R}_N$ des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{\tilde{N} < N} \frac{Z_N Z_{\tilde{N}}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{\tilde{N}}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (I.11)$$

On fait apparaître un opérateur électronique H_{el} de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{\tilde{N} < N} \frac{Z_N Z_{\tilde{N}}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{\tilde{N}}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.12)$$

On remarque cependant que le dernier terme du membre de droite de l'équation (I.12) est un terme biélectronique, ce qui pose une difficulté supplémentaire pour le traitement du système électronique.

On peut montrer, moyennement certaines approximations, que si l'on remplace (I.10) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el}\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\})\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (I.13)$$

La fonction $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$ est une fonction propre de l'opérateur H_{el} avec la valeur propre $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$, pour des positions $\{\vec{R}_N\}$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type Schrödinger :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (I.14)$$

Où $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.13), et E_{nucl} l'énergie des noyaux.

Dans cette approximation on néglige les mouvements des noyaux. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$, où les $\{\vec{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant les calculs.

$$H_{TOT} = H_{el} + V_{NN} \quad (I.15)$$

Tel que :

$$H_{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (I.16)$$

On a donc réduit la complexité du problème, mais la solution de l'équation (I.2) reste toujours difficile.

C'est encore un problème à N_e particules (électrons) insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger, sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, donc il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.4.L'approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (I.13) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique $\phi(\{\vec{r}_i\})$ (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique $\vec{R}_N$ sur les coordonnées nucléaires) comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\phi_i(\vec{r}_i)$.

$$\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (I.17)$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Où l'hamiltonien h_i à un électron s'écrit.

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (I.19)$$

Où:

$V_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.20)$$

est le potentiel de Hartree pour le i^{eme} électron qui remplace l'interaction électrostatique d'un électron avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'équation (I.20) est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (I.21)$$

Où la somme est faite sur les N_e états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (I.19), (I.20) et (I.21) dans (I.18), on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.22)$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par l'équation (I.20) qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques $\varphi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (I.21). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée

approximation du champ autocohérent.

Mais, trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons N_e mis en jeu est très grand. Très souvent on suppose que la densité monoélectronique $\rho_i(\vec{r})$ est égale à la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$.

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (I.23)$$

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

I.5. L'approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [13] a montré que les solutions de l'hamiltonien (I.19) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple:

$$\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (I.24)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater »

$$\emptyset(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (I.25)$$

Où $\vec{\sigma}$ représentent le spin et $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est la constante de normalisation.

La fonction $\emptyset$ donnée par l'équation (I.25) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.26)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de *l'approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [14].

Toute une catégorie des méthodes, dites d'interaction de configurations (*CI : Configuration Interaction*) s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe *l'AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

I.6. L'approximation de Hartree-Fock-Slater:

Slater [15] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à *l'AHF*. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (I.27)$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) que nous exposons ci-dessous.

I.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.7.1. L'état fondamental :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électrique en interaction dans un potentiel peut être exprimé en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [16] et de Fermi [17].

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique [16, 17].

L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [1].

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy. Considérons un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, l'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{el,el} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I.28)$$

Où T et $V_{el,el}$ sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction entre électrons (en général coulombienne). Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenus à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$, Lévy a défini la fonctionnelle.

$$F[\rho] = \min \langle \emptyset | T + V_{el,el} | \emptyset \rangle \quad (I.29)$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les $\emptyset$ qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$.

I.7.2. L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électron en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons.

Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne

- 3- Leur interaction avec noyaux.
- 4- l'énergie d'échanger et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité p des électrons donnés comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (I.30)$$

I.7.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964-1965) :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn. Les deux théorèmes de base de la DFT sont comme suit [1] :

Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée. Cette fonctionnelle peut s'écrire, donc, sous cette forme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \geq E_{EF} \quad (I.31)$$

$F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, elle est inconnue mais universelle dans le sens où elle ne dépend pas du système ni du potentiel extérieur.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad (I.32)$$

Peut s'écrire, aussi sous la forme :

$$\int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (I.33)$$

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde ϕ_{EF} et la densité ρ_{EF} .

I.7.4.L'équation de Kohn-Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électronique qui minimise l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

Kohn-Sham(KS) [18] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel V_{ext} sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.34)$$

Ou les quatre termes du membre de droite de l'équation (I.34) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant (Ou $T_s[\rho(\vec{r})]$ ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique, mais Kohn-Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie cinétique exacte), l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons, et le terme lié à l'échange, la corrélation.

Le principe variationnel appliqué à l'équation (I.34) donne :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.35)$$

Si on compare cette équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff} \quad (I.36)$$

On trouve que les deux équations sont identiques sous la condition

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.37)$$

Ou l'on a posé : $V_i = V_H$

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.38)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation est défini par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.39)$$

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique.

C'est ainsi que Kohn-Sham proposent de résoudre le système d'équation auto-cohérent suivant qui permet de trouver la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système.

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.40)$$

ε^{KS} et $\varphi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectronique à partir desquelles on détermine la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (I.41)$$

$\varphi_i(\vec{r})$: Les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, la résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement) [19].

Dans la formalisation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler maintenant.

I.8. Les approximations utilisées en DFT

I.8.1. L'approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale (*LDA, Local Density Approximation*) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Mais pour comprendre toute la philosophie de la LDA, il est important de rappeler que dans l'approximation de Thomas – Fermi l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho]$ d'un gaz inhomogène d'électrons est donnée par :

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} h^2 \rho(\vec{r})^{3/5} \quad (I.42)$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique. En intégrant l'équation (I.42) dans tout l'espace, on obtient l'énergie totale dans le formalisme de la LDA.

$$T^{LDA}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} h^2 \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (I.43)$$

Dans cette approche, les énergies cinétiques calculées sont nettement moins bonnes comparées à celles tirées des équations de Kohn-Sham. Cependant la LDA permet de calculer l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Cette énergie comporte deux composantes pour l'échange, on sait l'écrire pour un système inhomogène dont la densité dépend de $\vec{r}$.

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (I.44)$$

Par contre la détermination de l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$ n'est pas une tâche facile même si quelques approximations ont été formulées sur la base de la théorie des perturbations.

C'est une approximation assez radicale qu'il faut tout pour calculer $E_{xc}[\rho]$, Elle a été proposée par Kohn et Sham [18] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (I.45)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. D'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange corrélation ont été développées par Wigner [14], Vosko-Wilk-Nussair [20], Perdew-

Zunger [21], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte-Carlo*) de Ceperley et Alder [22] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'approximation de la densité locale de spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (I.46)$$

Avec

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (I.47)$$

Où $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up*($\uparrow$) et *down*($\downarrow$).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [23, 24, 25]. Les formes analytiques de $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\downarrow}(\vec{r})\rho_{\uparrow}(\vec{r})]$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

I.8.1.a. La méthode $X\alpha$:

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulée par Slater [15] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{3}{4}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.48)$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [26] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [27].

Avec la méthode X_{α} , Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [27]), est donnée par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{3}{2}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(\vec{r})\right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.49)$$

I.8.1.b. L'approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I.50)$$

Avec:

$$C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.51)$$

Ce qui donne [28] :

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (I.52)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [29] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.53)$$

r_s : Le paramètre de séparation interélectronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (I.54)$$

Et pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (I.55)$$

I.8.1.c. L'approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de Hedin et Lunqvist[30] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par:

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad (I.56)$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I.57)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante:

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{3}{4} \varepsilon_x(r_s) \quad (I.58)$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^2) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I.59)$$

$$C = 0.045 \text{ et } x = \frac{r_s}{A}, \quad A = 21$$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{C e^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (I.60)$$

I.8.2. L'approximation du gradient généralisé GGA :

La *LSDA* donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, la *LSDA* atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité $\rho(\vec{r})$ varie localement, à travers son gradient $\nabla \rho(\vec{r})$.

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme $|\nabla \rho(\vec{r})|$, $|\nabla \rho(\vec{r})|^2$, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$, ... de la LDA. Cette approche a été appelée approximation de développement du gradient (GEA, Gradient Expansion Approximation), pour les premiers termes du développement des corrections des gradients l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi s'écrit :

$$T^{GEA}[\rho] = T^{LDA}[\rho] + \frac{1}{72} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (I.61)$$

Dans ce développement, on calcule l'énergie d'échange par une expression de la forme :

$$E_x^{GEA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \frac{10}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (I.62)$$

Les corrections d'ordre supérieur sont difficiles à calculer. Toutefois leurs contributions à l'énergie d'échange sont faibles par rapport aux premiers termes. Le calcul de $E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})]$, en série de puissances du gradient de la densité électronique est une tâche qui n'est pas facile. On a recours à l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximation*)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (I.63)$$

Où f_x^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elles celles de perdew et ces collaborateurs [21].

1.9.L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1.

On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.66)$$

i : représente le nombre de l'itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée [40].

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

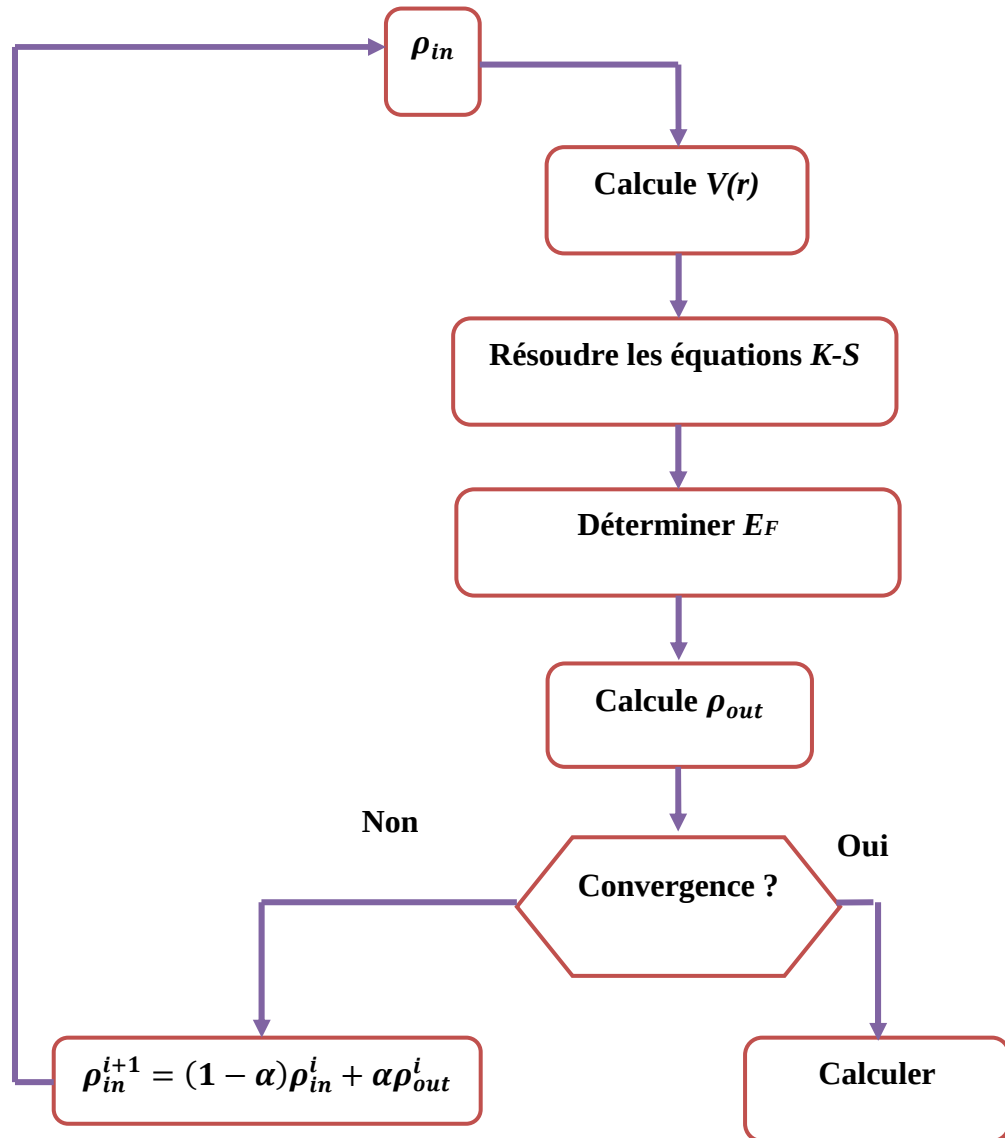


Fig. I.1: Organigramme de la résolution des équations Kohn-Sham[37].

Chapitre II

*La méthode des ondes planes augmentées linéarisées
(FP-LAPW)*

II.1.Introduction :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [31], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater, en 1937 [15, 32] (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [33] cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [34] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin, ce potentiel est représenté dans les figures II.1-II.2. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r , et assumé constant à l'extérieur le potentiel développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère.} \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

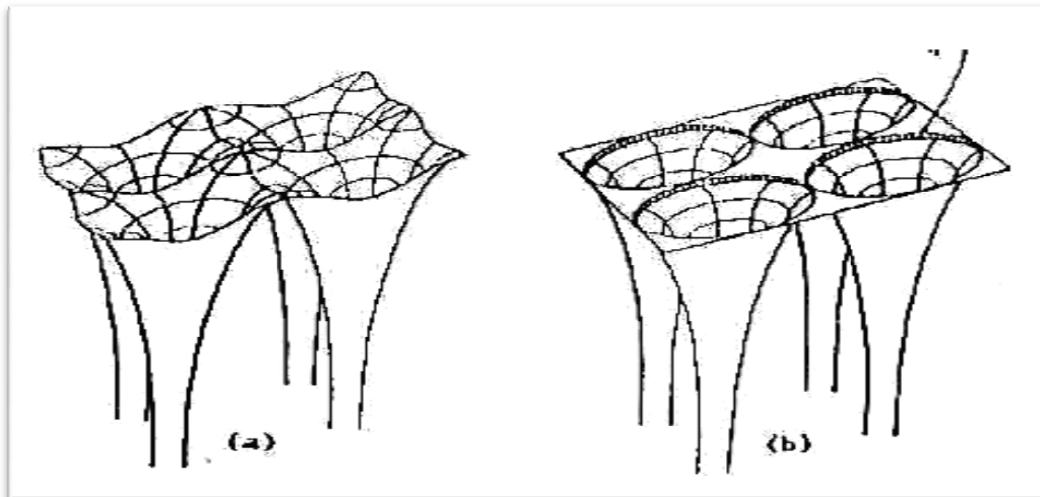


Fig. II.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:

(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin [37].

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave)[35], on considère que l'espace est divisé en deux types de régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir Figure. II.2).

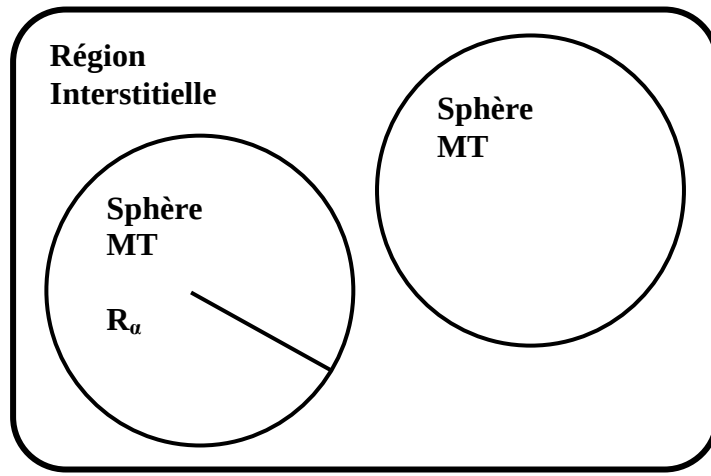


Fig.II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle[36].

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.2)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II.3)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [31] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (II.4)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l a une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques. Nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (II.5)$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et R est son rayon, ainsi les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant

une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [37] et par Andersen [31]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II.6)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.7)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.8)$$

Où $O((E - E_l)^2)$: L'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la

méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [38] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [39] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4. L'effet de l'énergie de linéarisation :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et $(E-E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , on calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions radiales aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes.

Cependant si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème est résolu.

II.5. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [31]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [39, 41] et les éléments des métaux de transition [42, 43, 44]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- ✓ L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- ✓ L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [41,45]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure II.3.

Dans ce traitement par le moyen des fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence

de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

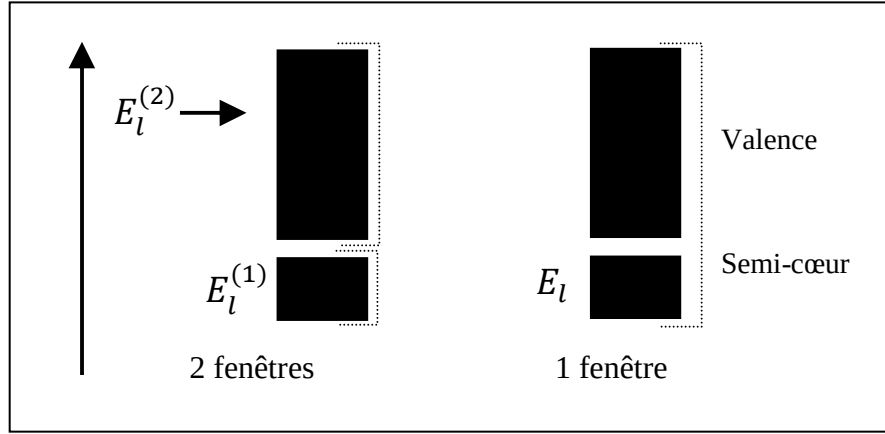


Fig. II.3: Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur

II.6.2. Traitement des effets de spin-orbite :

Le terme de spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_G^{\sigma'} \rangle = \sum_{lm'l'm'} & \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right. \\ & \left. + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \quad (II.9) \end{aligned}$$

Soit

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} \delta_{mm'} (X_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} X_\sigma) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2MC} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (II.10)$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l , et V la partie sphérique du potentiel.

II.6.3. Développement en orbital local :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [46], Smrcka [47], Petru [48] et Schanghnessy [49]. Récemment Singh [50] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales

correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (II.11)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.7. Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [51]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir la figure II.4) .

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

II.8.structure du code Wien2k

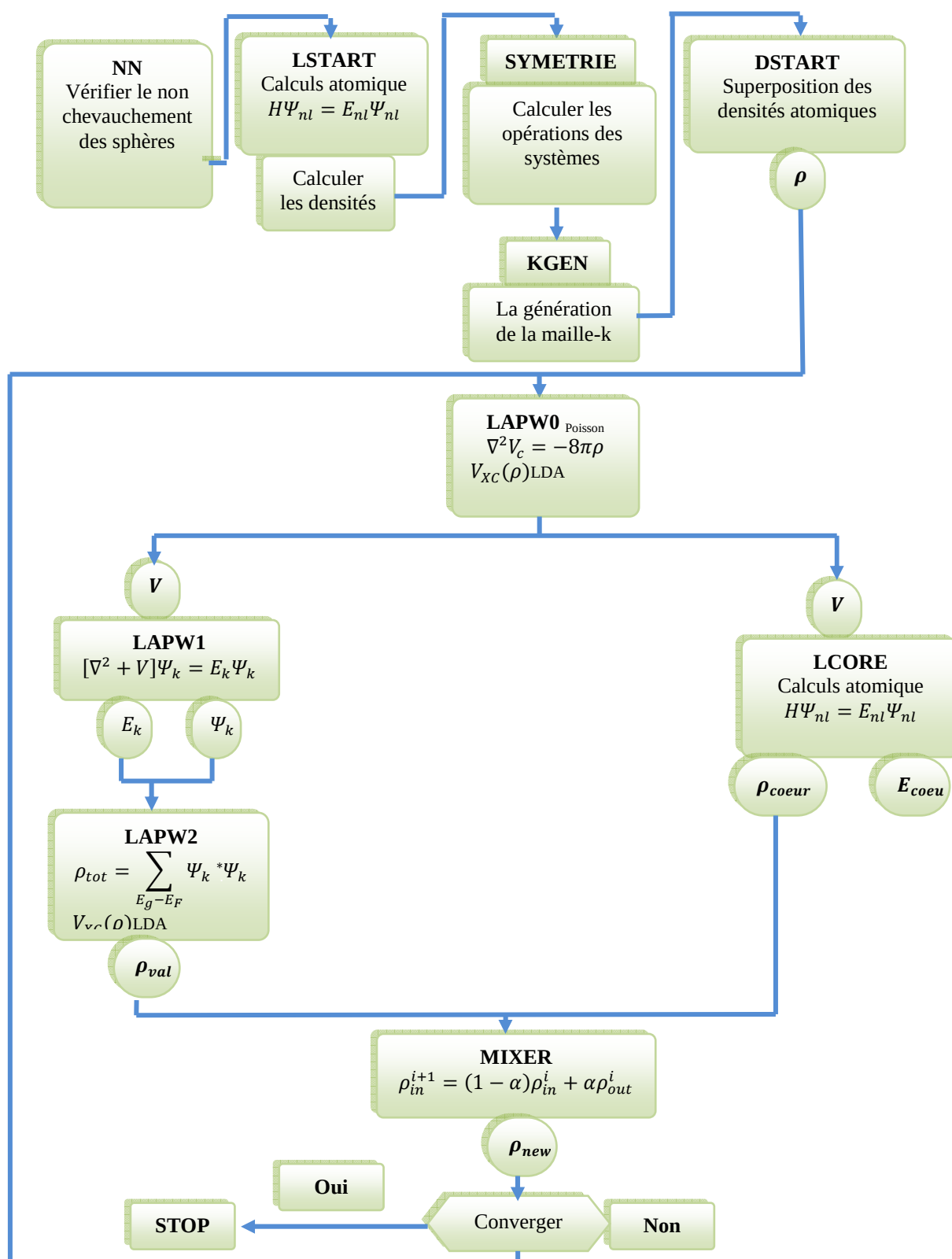


Fig.II.4 :La structure du programme Wien 2k.

Chapitre III

Résultats et discussion

Étude ab-initio des composés CeX , LaX et EuX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons utiliser une méthode de calculs ab-initio pour explorer les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de rigidité et son dérivé et électroniques telles que la structure de bande, la densité totale puis la densité de charge de ces composées.

III.2. Détails de calculs :

Dans ce chapitre les calculs ont été réalisés en utilisant le code wien2k [51] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [52,53].

La disponibilité des données expérimentales permettant de juger de la précision de calcul de cette méthode (FP-LAPW).

Pour déterminer le potentiel d'échange corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes.

1. L'approximation de la densité locale *LDA*, paramétrisée par Perdew et Wang [54] ;
2. L'approximation du gradient généralisé *GGA*, paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [55] ;
3. On effectue des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé).

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ les sphères (Muffin-tin sphères) de rayon R_{mt} ,
- ✓ la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par la fonction radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure $L_{\text{max}}=10$) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les valeurs de R_{mt} [Rayon du Sphère de muffin-tin, données en unité atomiques (u.a)] que nous avons utilisées représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

$K_{\max}$: le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque (vecteur d'onde pour les ondes planes).

Nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés CeX, LaX et EuX en fonction des paramètres R_{mt} et $K_{\max}$ et en fonction du nombre de point K dans la zone réduite de Brillouin.

Le calcul à été effectué d'une façon auto-cohérent dans les deux phases cubique à face centré et cubique simple, en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange corrélation.

Les paramètres utilisés sont données dans le Tableau .III.1 et Tableau .III.2.

		$R_{\text{mt}} * K_{\max}$	K_{points}	$R_{\text{mt}}(\text{Ce, La, Eu})$	$R_{\text{mt}} \text{ de X}$ (X=S, Se, Te)
CeX(X=S, Se, Te)	GGA	8	800	2.00	2.2
	LDA	8	800	2.00	2.2
LaX(X=S, Se, Te)	GGA	8	800	2.00	2.2
	LDA	8	800	2.00	2.2
EuX(X=S, Se, Te)	GGA	9	800	2.00	2.2
	LDA	8	900	2.00	2.2

Tab.III.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CeX, LaX et EuX (X = S, Se, Te) dans la structure cubique a face centré (NaCl; B1).

		$R_{\text{mt}} * K_{\max}$	K_{points}	$R_{\text{mt}}(\text{Ce, La, Eu})$	$R_{\text{mt}} \text{ de X}$ (X=S, Se, Te)
CeX(X=S, Se, Te)	GGA	8	1000	2.00	2.2
	LDA	8	1000	2.00	2.2
LaX(X=S, Se, Te)	GGA	9	1000	2.00	2.2
	LDA	9	1000	2.00	2.2
EuX(X=S, Se, Te)	GGA	9	1000	2.00	2.2
	LDA	9	1000	2.00	2.2

Tab.III.2: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CeX, LaX et EuX (X=S, Se, Te) dans la structure cubique simple (CsCl; B2).

Deux types différents de structures de CeX, LaX et EuX sont généralement observés ; cubique a face centré (CFC) et cubique simple (CS), les structures sont représentées dans les figures III.1-III.2.

Les trois terres rares CeX, LaX, EuX cristallisent dans la structure cubique à face centrée de type NaCl(B1) dans les conditions ambiantes [58] avec le groupe spatial (F).

Dans cette structure la maille conventionnelle contient huit atomes occupant les positions suivantes (0 0 0) ; (1/2 1/2 0) ; (1/2 1/2 1) ; (1/2 0 0) ; l'unité de longueur étant le paramètre de maille (a).

A haute pression ces composés se transforment à la structure de type CsCl (B2) avec le groupe spatial (P) ; la maille conventionnelle contient deux atomes occupant les positions suivantes (0 0 0) ; (1/2 1/2 1/2) [56].

La configuration électronique de chaque élément est :

[Ce]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^1$.

[La]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^0$.

[Eu]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$.

[Se]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$.

[S]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

[Te]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$.

- Ce, La, Eu : Sont les lanthanides.
- S, Se, Te : Sont des autres éléments non métalliques [57,58].

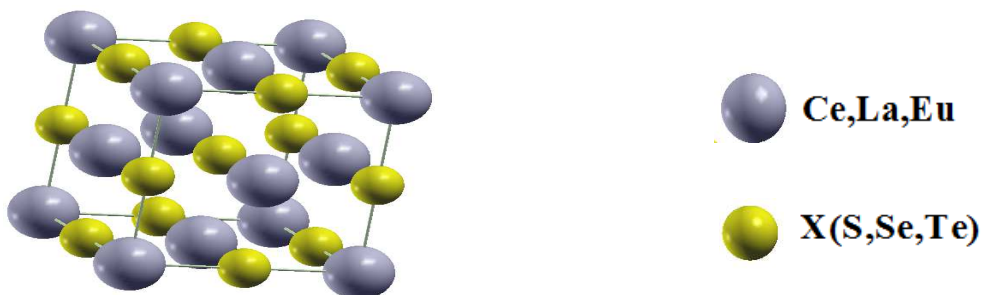


Fig.III.1: La maille conventionnelle de la structure cubique à face centrée (B1)

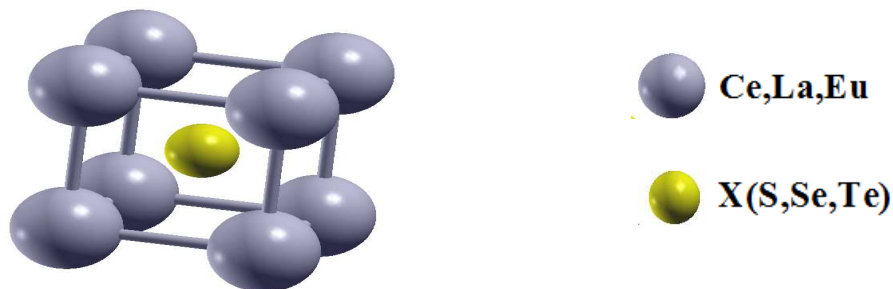


Fig.III.2: La maille conventionnelle de la structure cubique simple (B2).

III.3. Propriétés structurales des composés CeX, LaX et EuX (X=S, Se, Te).

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier.

La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés (électroniques, élastiques...).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre tel que le paramètre du réseau a_{the} , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau « a » au voisinage du paramètre expérimental a_0 , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état [EOS] de Murnaghan [59] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (III.1)$$

E_0 et V_0 : sont l'énergie et le volume d'équilibre.

B et B' : sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (III.2)$$

Le paramètre du réseau d'équilibre a_{th} est donné par le minimum de la courbe représentante de l'énergie totale des binaires CeX, LaX et EuX en fonction du volume dans les deux phases B1 et B2 qui est représentée sur les figures III.3-III.11.

III.3.1. Etude de la stabilité de phase des binaires CeX, LaX et EuX (X= S, Se, Te)

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé des composés CeX, LaX et EuX cristallisant dans la structure NaCl(B1) et dans la structure CsCl(B2) sont rassemblés dans le tableau III.3. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Nos calculs nous ont permis de retirer les conclusions suivantes :

On a été trouvé que à la phase B1, le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé des composés CeX, LaX sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques [58, 60, 61, 62] dans l'approximation GGA, et l'approximation LDA sous-estime ces valeurs.

Pour le composé EuX et vu à l'absence des données expérimentales et théoriques, on va juste comparer nos résultats entre les deux approximations LDA et GGA on a remarqué que les valeurs dans l'approximation LDA sont inférieures à celui trouvé par la GGA.

Dans la phase B2 et vu a l'absence des données expérimental et théorique, nous avons trouvées que nos résultats qui sont obtenus par LDA sont inférieurs à celle trouvé par la GGA pour les composés CeX, EuX.

Pour le composé LaX, on a trouvé que ces valeurs sont en accord avec les résultatsexpérimentales [58, 62, 65, 67] dans l'approximation GGA, et l'approximation LDA sous-estime ces valeurs.

Donc on peut dire que la meilleur approches pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation c'est l'approximation GGA par apport à celui de l'opproximation LDA. Il est noté aussi que le paramètre de réseau augmente quand on passe de YS, YSe, YTe(Y=Ce, La, Eu) dans l'autre côté on note que le module de compressibilité diminue de YS, YSe, YTe(Y=Ce, La, Eu) dans les deux phases B1etB2.

Nous avons calculé la variationd'énergie totale pour les deux phases (B1, B2) en fonction des différents volumes pour les binaires CeX, LaX et EuX (X= S, Se, Te) est représentée sur les figures III.3-III.11respectivement, en utilisant les deux approximations(LDA, GGA).

Il estaconsidéré à partir de ces courbes l'énergie la plus faible se trouve dans la phase B1(NaCl) est stable que la phase B2(CsCl) puisque l'énergie calculée est supérieur a celui de la phase B1.

D'après les graphes, on peut voir ces composésCeX, LaX et EuX cristallisent dans la phase de B1 à la pression ambiante.

A haute pression ces composés subissent à une transition de phase de B1 à B2 et les valeurs de pression de transitionsontreprésentées dans le tableau III.4.

PhaseB1(NaCl)	GGA	LDA	Théorique	Expérience
---------------	-----	-----	-----------	------------

CeS	a(A°)	5.694	5.574	5,775 [60]	5,766 [60]
	B(GPa)	83.365	104.274	96 [60],76[61,64]	82 [60]
	B'	4.295	4.0417	4,7[60]	2,2 [60]
CeSe	a(A°)	5.910	5.79	5,981[60]	5,990 [60]
	B(GPa)	76.1322	86.3769	83,4 [60]	76,0 [60]
	B'	7.9777	4.5004	5,2[60]	5 [60]
CeTe	a(A°)	6.32	6.170	6.336 [60]	6,36 [60]
	B(GPa)	56.930	67.473	68,3[60]	58,0 [60]
	B'	3.923	4.324	4,8[60]	8 [60]
PhaseB2(CsCl)					
CeS	a(A°)	3.478	3.389	-	-
	B(GPa)	86.811	103.145	-	-
	B'	3.747	4.224	-	-
CeSe	a(A°)	3.614	3.519	-	-
	B(GPa)	76.9970	90.2505	-	-
	B'	3.7319	4.4999	-	-
CeTe	a(A°)	3.767	3.723	-	-
	B(GPa)	69.400	84.099	-	-
	B'	3.526	3.605	-	-
PhaseB1(NaCl)					
LaS	a(A°)	5,887	5,771	5,727[58] 5,851[58,65] 5,85[62,58]	5,842[58]
	B(GPa)	81,973	95,529	107 [58] 89[62,66]	86[58]
	B'	4,172	4,001	-	-
LaSe	a(A°)	6,113	5,976	5,957[58] 6,063[58,65] 6,06 [62,58]	6,059 [58]
	B(GPa)	65,642	81,838	97,7 [58,67] 97,7[62,58] 97,74[58]	-
	B'	4,622	4,793		-
LaTe	a(A°)	6,487	6,349	6.255[58] 5.851[58,65] 6.43[62, 58]	6,408 [58]
	B(GPa)	52,934	65,515	55[62,58] 74,02[58]	55 [58,68]
	B'	5,0342	4,061		-
PhaseB2(CsCl)					
LaS	a(A°)	3,584	3,500	3,301[58]	-
	B(GPa)	75,402	88,790	-	-
	B'	4,054	4,003	-	-
LaSe	a(A°)	3,714	3,621	-	-
	B(GPa)	70,5935	82,884	-	-
	B'	5,5402	4,6904		-
LaTe	a(A°)	3,94	3,843	3,621[58]	-

	B(GPa)	61,0882	69,9233	150,43 [58]	-
	B'	3,557	4,1023	-	-
PhaseB1(NaCl)					
EuS	a(A°)	5,6023	5,4067	-	-
	B(GPa)	59,6766	85,7034	-	-
	B'	4,6773	4,6812	-	-
EuSe	a(A°)	5,881	5,651	-	-
	B(GPa)	48,2735	76,1363	52,6 [61,69]	-
	B'	4,2618	5,2886	-	-
EuTe	a(A°)	6,323	6,0477	-	-
	B(GPa)	41,7478	60,8394	-	-
	B'	3,5217	4,5578	-	-
PhaseB2(CsCl)					
EuS	a(A°)	3,4710	3,3115	-	-
	B(GPa)	59,5901	87,4773	-	-
	B'	3,7168	4,6896	-	-
EuSe	a(A°)	3,575	3,45	-	-
	B(GPa)	57,5814	71,4705	-	-
	B'	5,3620	3,8608	-	-
EuTe	a(A°)	3,876	3,708	-	-
	B(GPa)	48,0418	58,6184	-	-
	B'	2,8294	3,6376	-	-

Tab.III.3: Le paramètre du réseau d'équilibre. Le module de compressibilité B et Sa dérivé B' de CeX, LaX et EuX (X=S, Se, Te) dans la phase NaCl(B1) et dans la phase CsCl(B2).

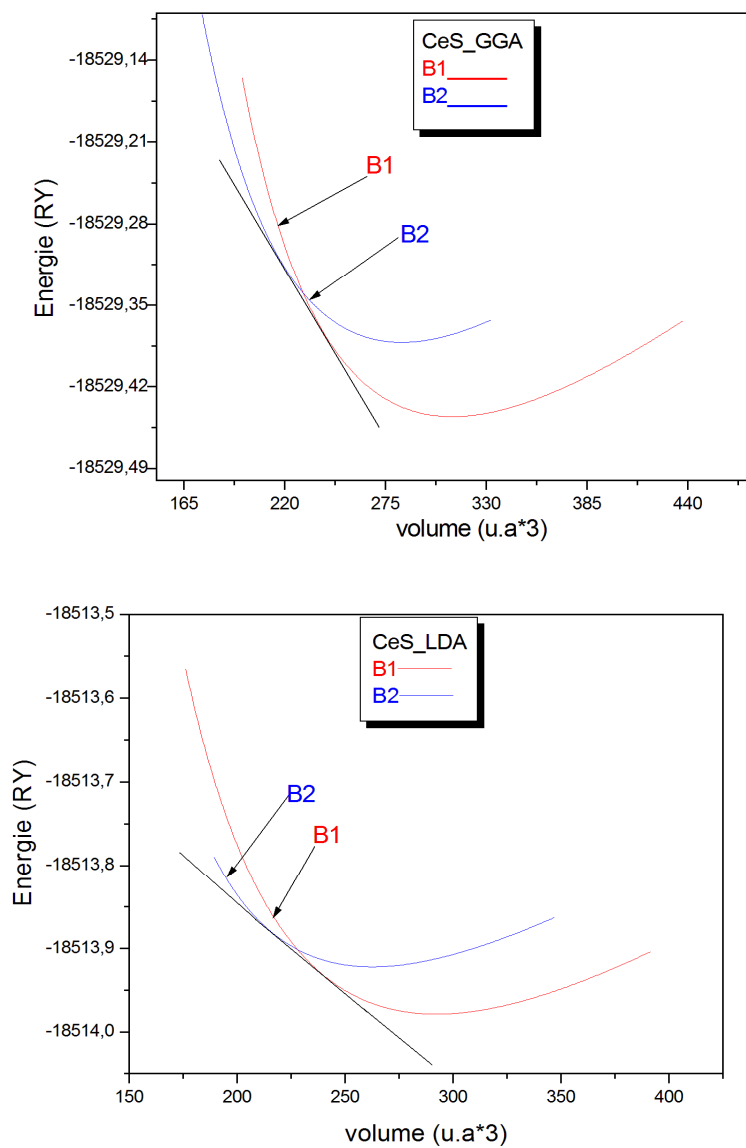


Fig.III.3:L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

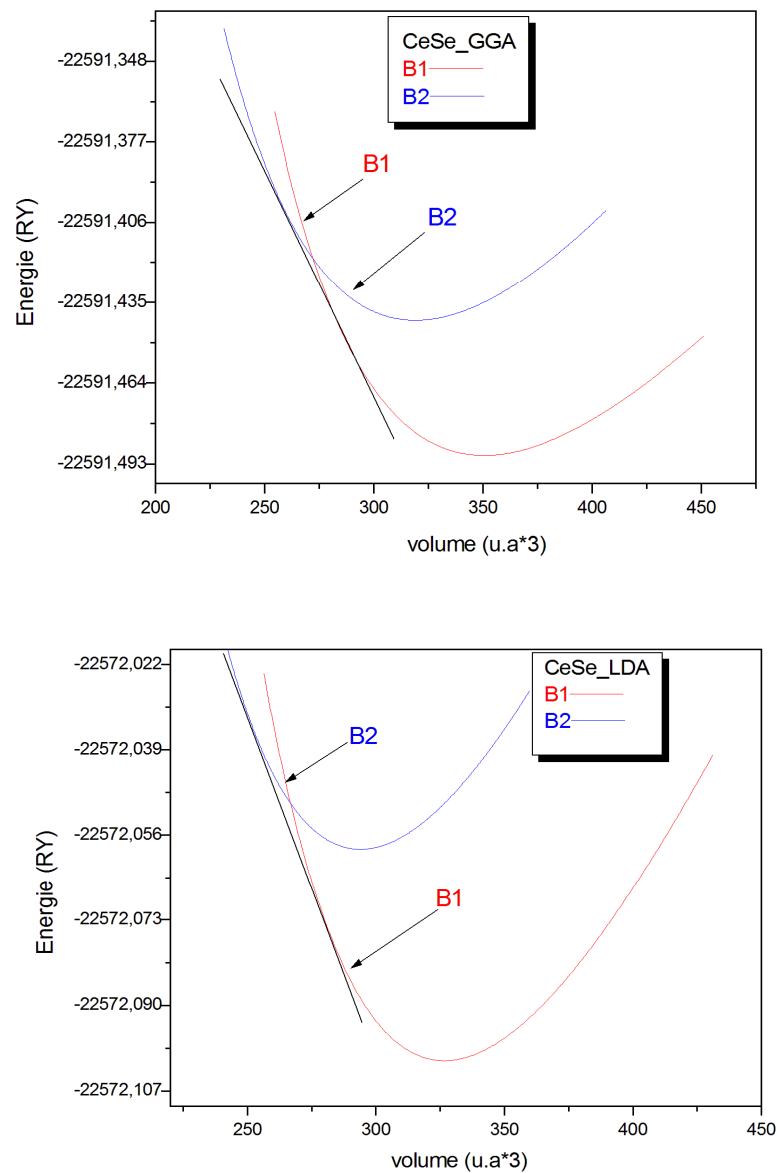


Fig.III.4: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

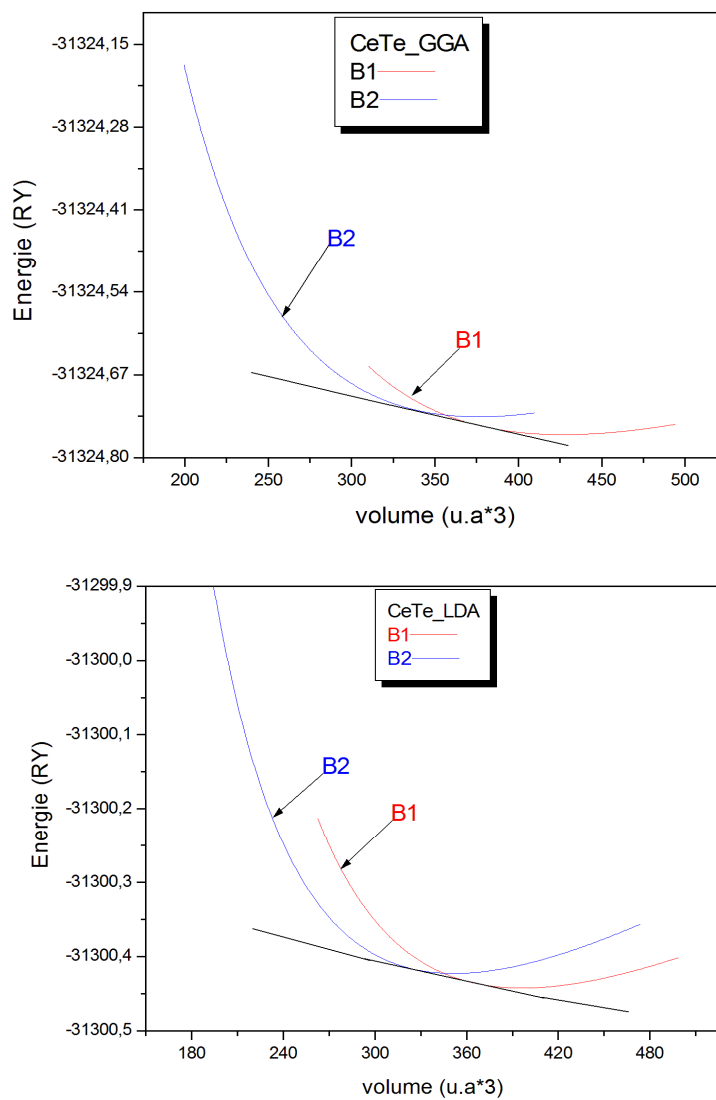


Fig.III.5:L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

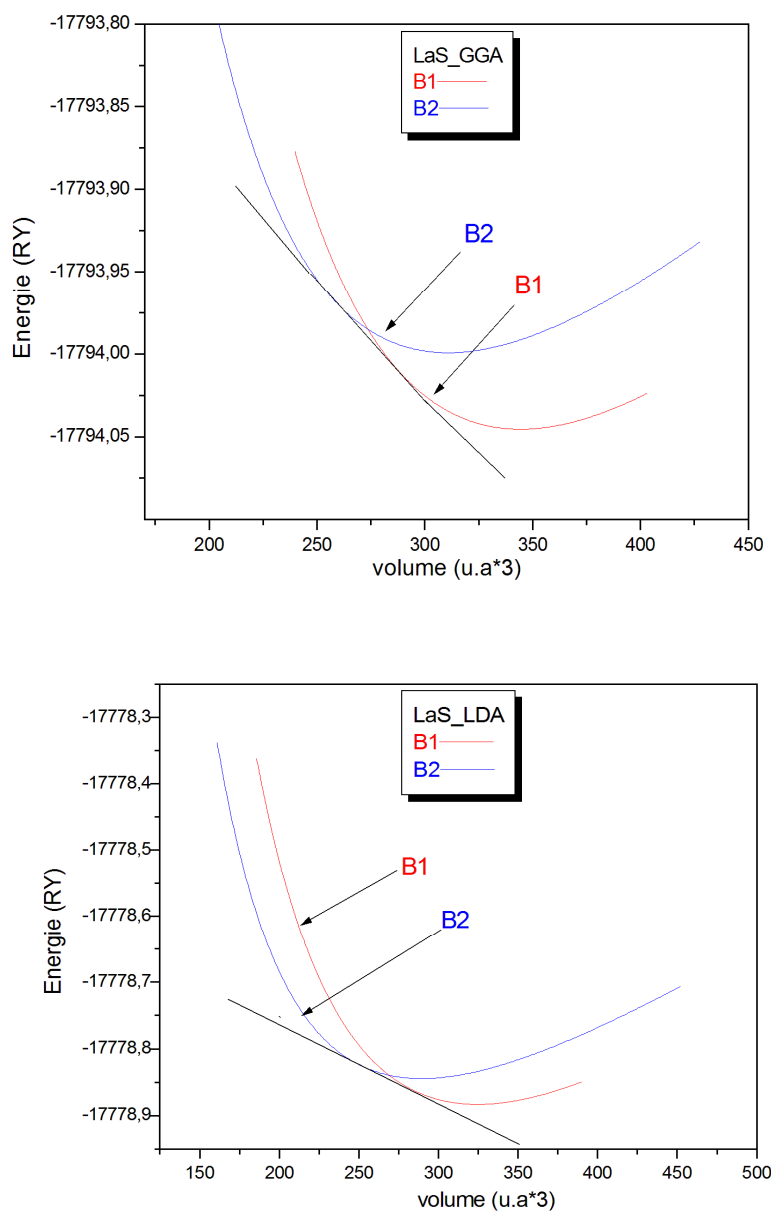


Fig.III.6: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

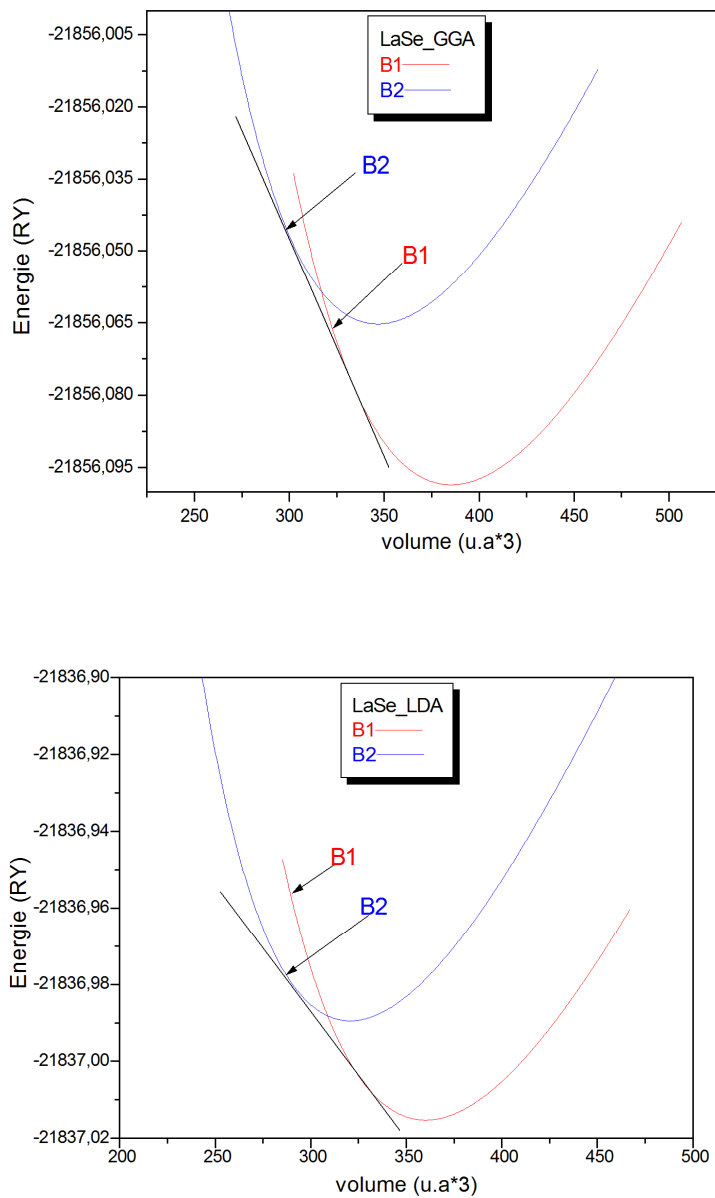


Fig.III.7: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

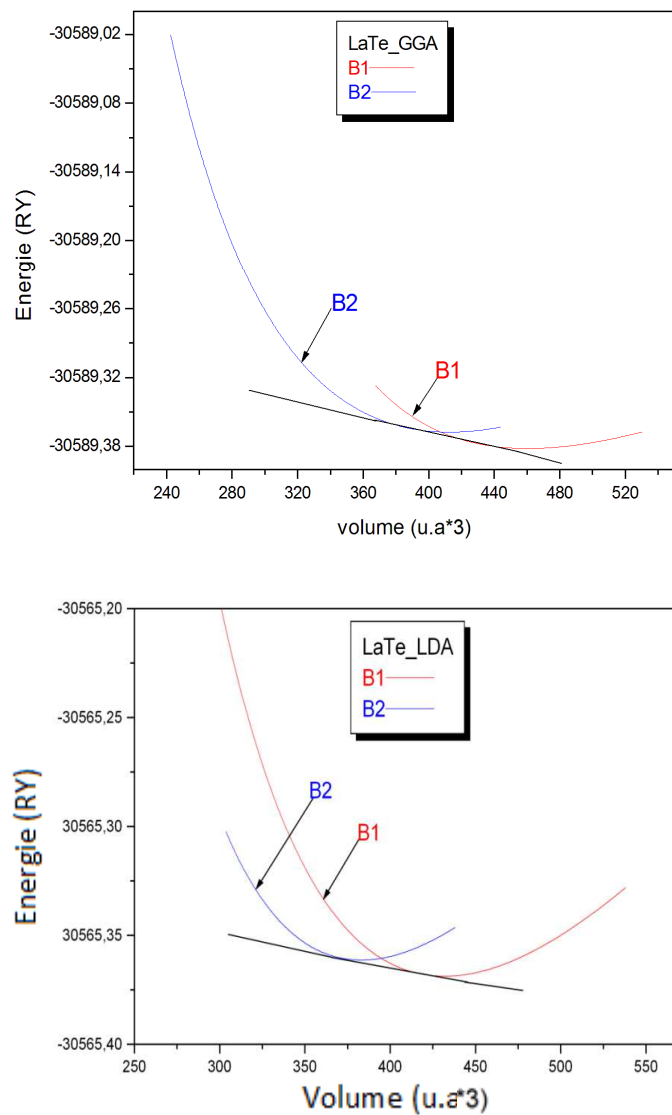


Fig.III.8: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

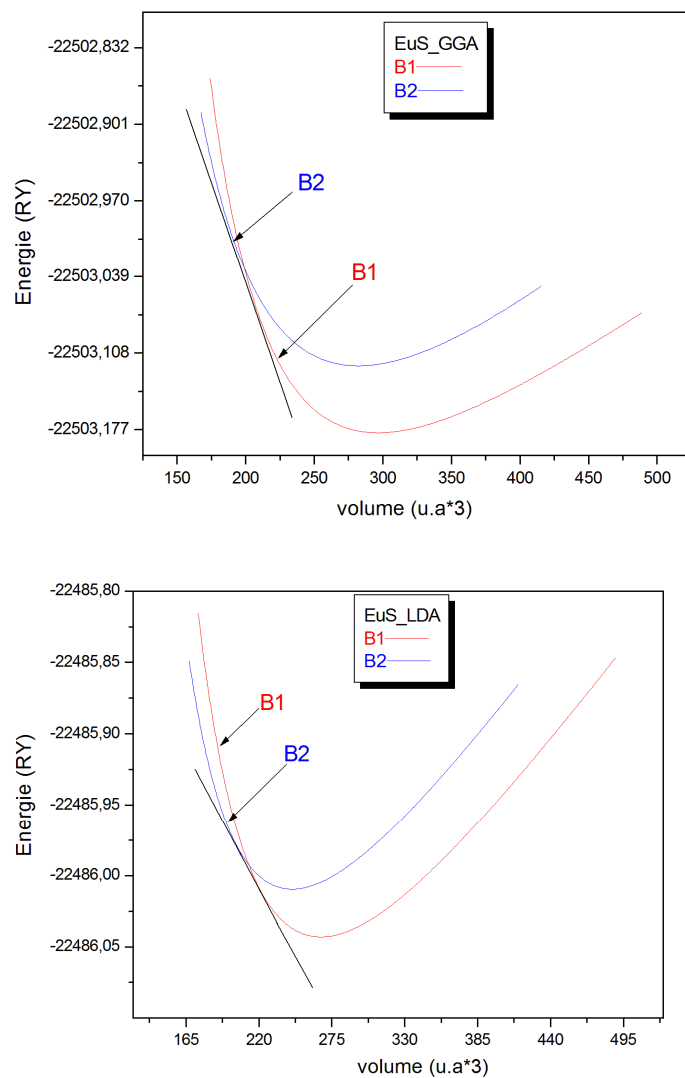


Fig.III.9: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

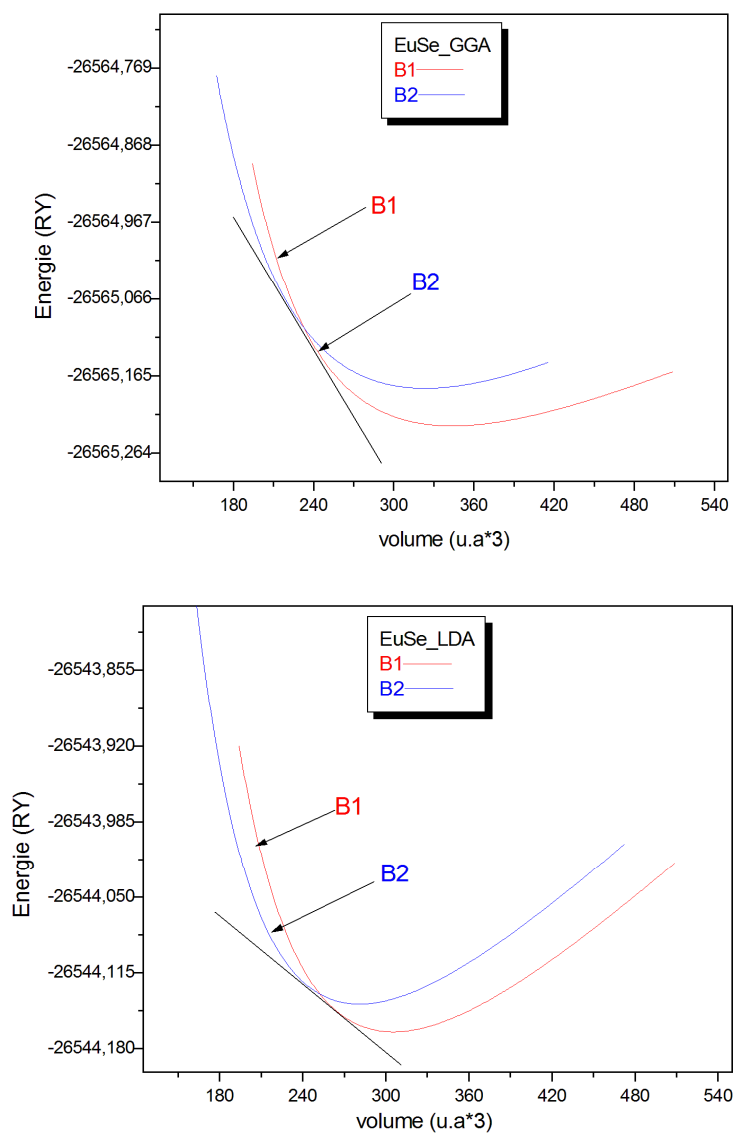


Fig.III.10: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

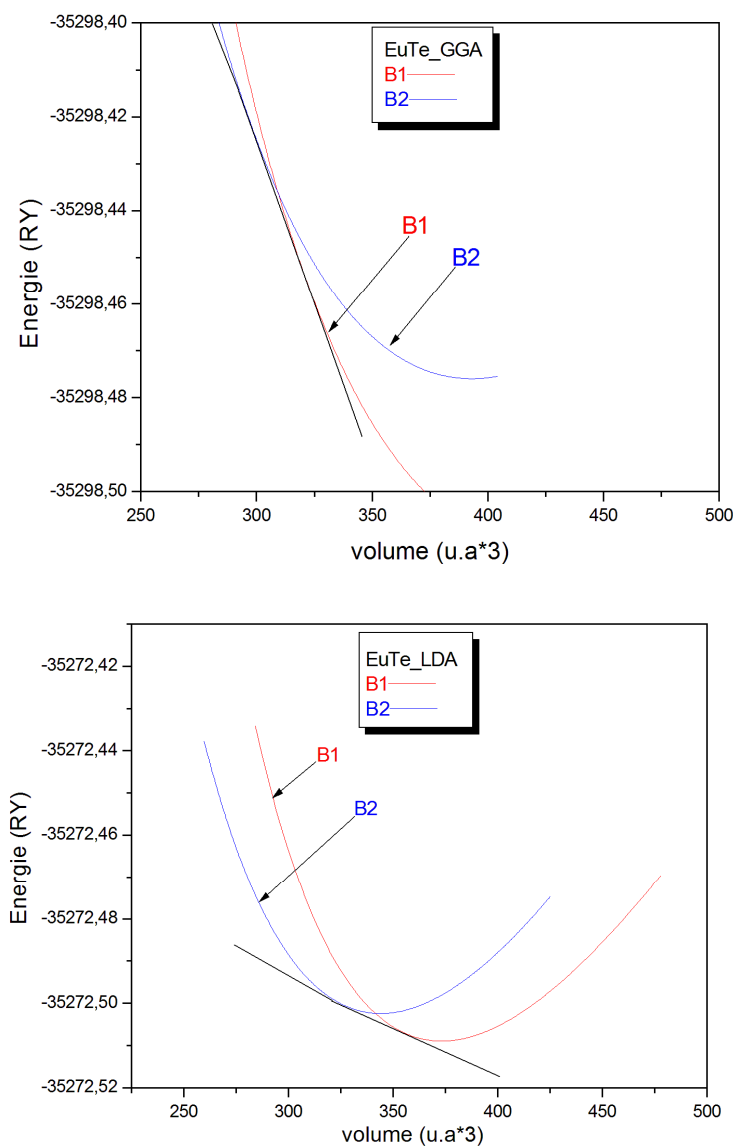


Fig.III.11: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

III. 3.2. Transformation structurale de phase à haute pression:

La structure de la transition de phase déterminées par calculés l'énergie libre de Gibbs pour les deux phases (B1, B2) elle a été donné par : $G=E_0+PV-TS$ [70,71].

Les calculs théoriques sont effectués à 0⁰K, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie $H=E_0+PV$ [75]. La variation des enthalpies en fonction de la pression est représentée dans les figures. III.12-III.20 respectivement.

A haut pression les composés CeX, LaX et EuX (X= S, Se, Te), subissent une transition de phase structurale de la phase cubique a phase centré vers la phase cubique simple. Pour calculer la pression de transition on a utilisée deux méthodes : la première méthode, on calcule P_t à partir des courbes de $H(P)$ et la deuxième méthode on trouve P_t à partir des courbes de $E(V)$.

L'énergie total pour les deux phases (B1, B2) en fonction de différents volumes pour les binaires CeX, LaX et EuX (X= S, Se, Te) est représentée sur les figures III.3-III.11 respectivement. Pour trouver la pression de transition à partir de ces courbes $[E(V)]$ on calcule la pente de tangente ($P_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}$). L'application d'une pression des cristaux causes de la diminution de leur volume.

La pression de transition $P_t(2)$ qui a été évaluée à partir des courbes d'énergie en fonction de volume on constate que : Pour les composés CeS, CeSe, sont en bon accord avec les résultats obtenus dans les références [60, 63, 64] à l'approximation LDA et surestime ces valeurs à l'approximation GGA.

Pour les composés CeTe, les valeurs de pression de transition $P_t(2)$ et en bon accord avec ceux apportés dans la référence [63] à l'approximation GGA, et surestime à l'approximation LDA.

Les composés LaS, LaSe et en bon accord avec ceux apportés dans la référence à l'approximation GGA [62, 58, 60, 73, 61] et sous-estime à l'approximation LDA, par contre les composés LaTe ou la pression $P_t(2)$ diminue ceci est en désaccord avec les résultats rapportés dans les références.

Pour les composés EuS, EuTe et va à l'absence des données expérimentales et théoriques on a remarqué que les valeurs de pression $P_t(2)$ sont plus grandes dans l'approximation GGA par rapport à l' LDA.

On constate aussi pour les composés EuSe et en désaccord avec les résultats rapportés dans la référence à l'approximation GGA et surestime ces valeurs à l' LDA.

Nous notons que la pression P_t diminue quand on remplace l'atome S par Se, Te dans les deux approximations et dans les deux méthodes du calcul.

Les valeurs de pression de transition sont estimées dans la première méthode ($P_t(1)$) par ce que celle est la plus précise (pas beaucoup des erreurs); par contre la deuxième méthode sous-estime ces valeurs. Les résultats effectués rassemblent dans le tableau III.4.

Nos Calculs

Composés		$P_t(1)$	$P_t(2)$	Autres calculs
CeS B1 $\rightarrow$ B2	GGA	39.7	38.4	24.3 [60]
	LDA	34.6	33.2	32.90 [63] 30.0, 35 [60]
CeSe B1 $\rightarrow$ B2	GGA	25.8	25.6	20 [61,64]
	LDA	21.3	21.0	17 [60] 18.60 [63] 20.0 [63] 18 [61]
CeTe B1B2	GGA	9.9	8.6	8.8 [63]
	LDA	6.9	6.1	8.0 [63, 72]
LaS B1B2	GGA	21.2	22.9	25 [62, 58]
	LDA	16.4	15.8	25.5 [62] 24.9 [58] 24.9 [60, 74]
LaSe B1B2	GGA	13.7	12.7	12.4 [62]
	LDA	10.5	10.4	12.7 [58, 60, 73, 61] 12 [61]
LaTe B1B2	GGA	5.1	4.9	16.8
	LDA	3.0	2.2	16.5 [58, 62, 73]
EuS B1 $\rightarrow$ B2	GGA	50.0	52.6	
	LDA	18.0	27.0	
EuSe B1 $\rightarrow$ B2	GGA	39.3	40.1	16[61]
	LDA	15.4	13.9	14.5 [61, 74]
EuTe B1 $\rightarrow$ B2	GGA	21.2	20.4	
	LDA	3.08	3.1	

$P_t(1)$: La pression de transition calculée par l'enthalpie (H) en fonction de la pression (P).

$P_t(2)$: La pression de transition calculée en fonction de l'énergie (E) et de volume (V).

B1 : Type de structure (cubique à face centrée).

B2 : Type de structure (cubique simple).

1,2 : Méthodes 1 ; Méthodes 2.

Tab.III.4: Les valeurs de la pression de transition pour CeX, LaX et EuX en utilisant :

(a) LDA, (b) GGA par deux méthodes.

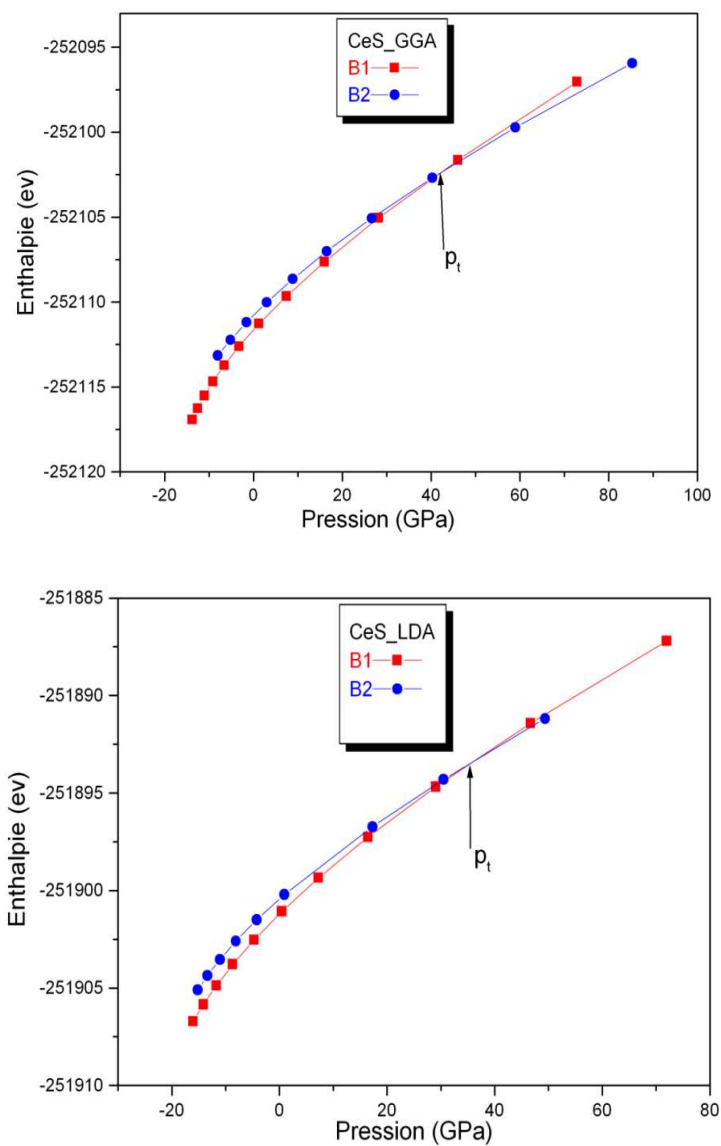


Fig.III.12: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

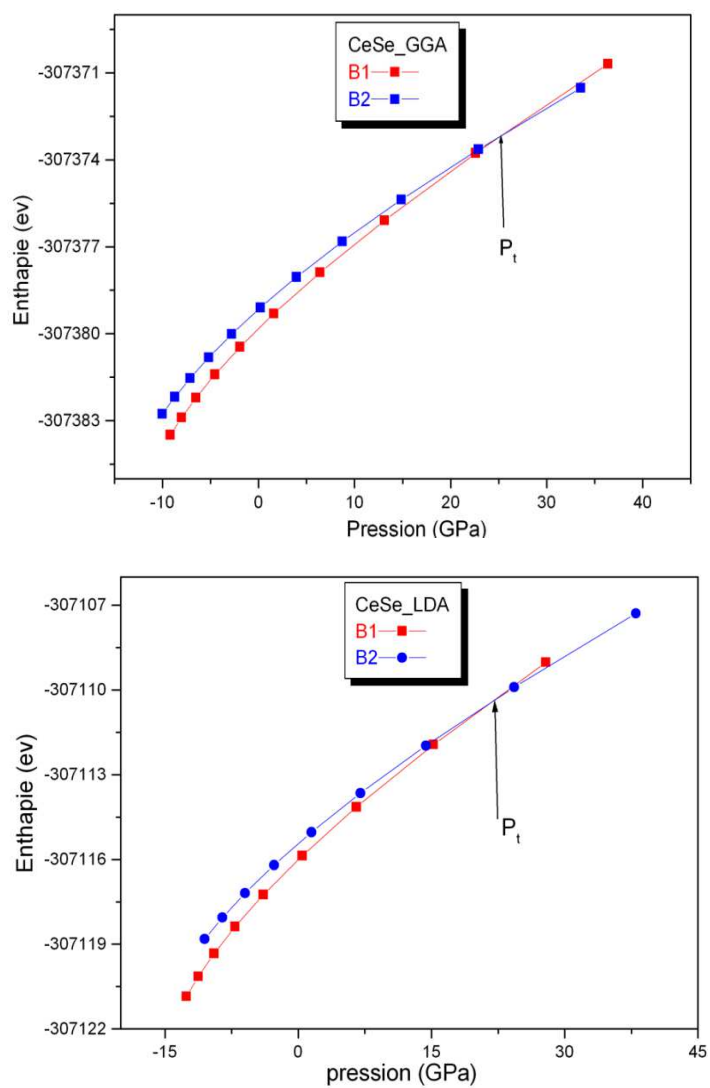


Fig.III.13:La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

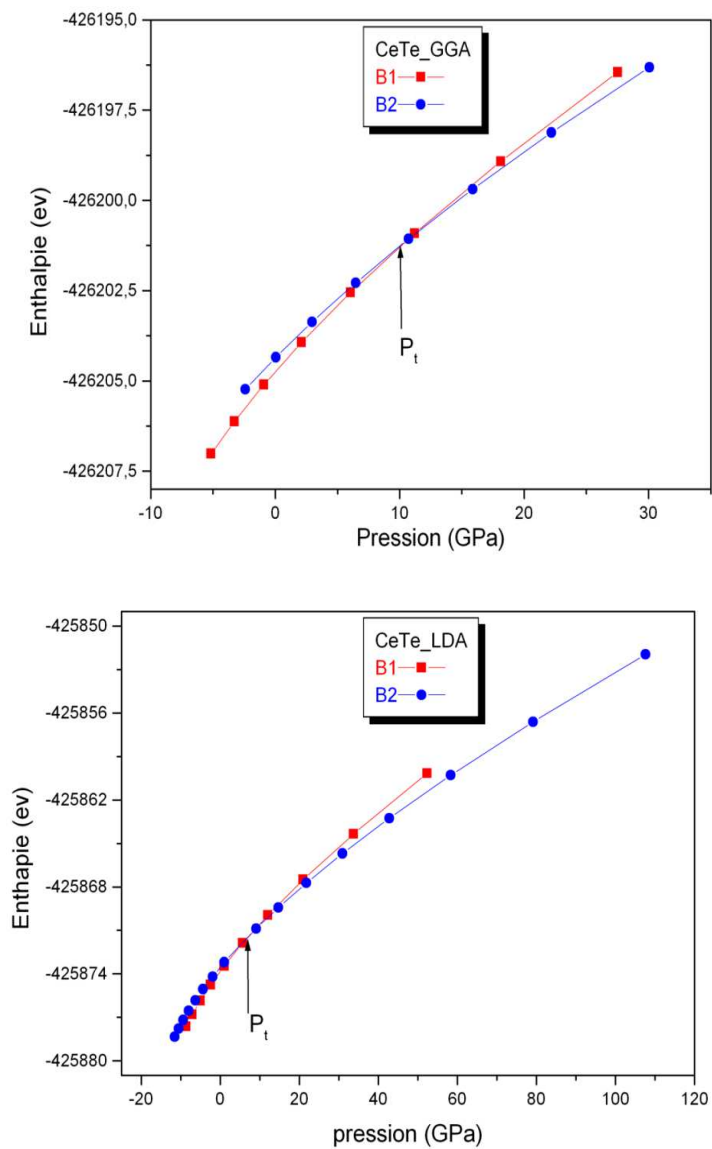


Fig.III.14: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

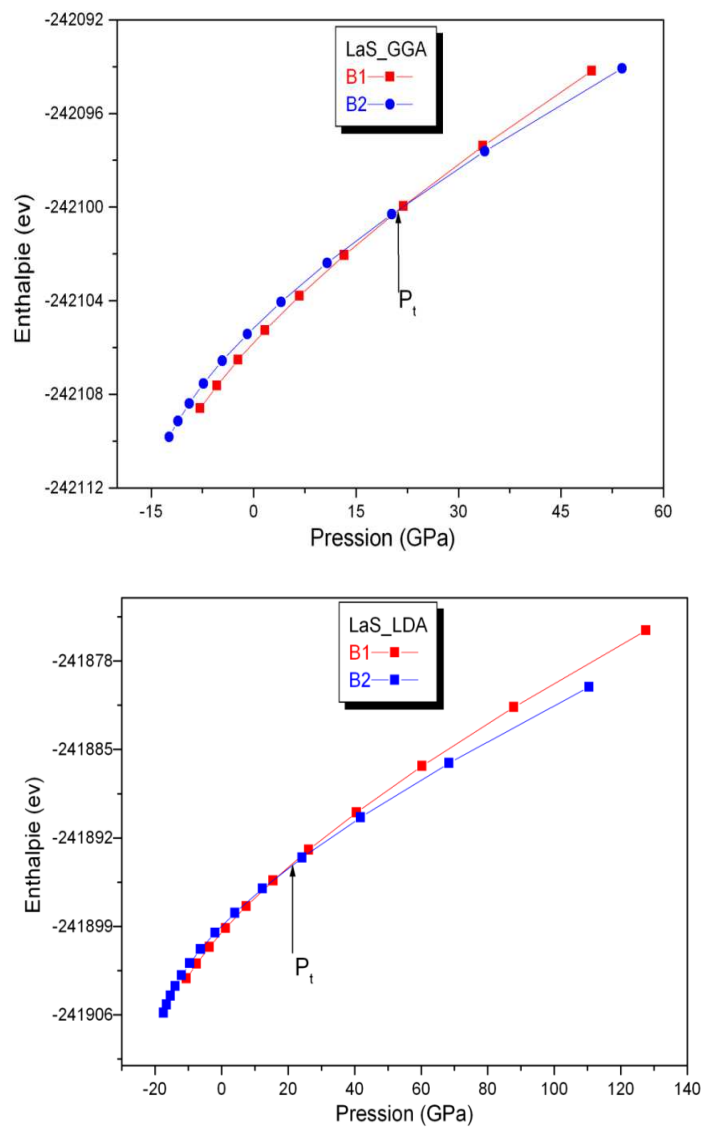


Fig.III.15: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

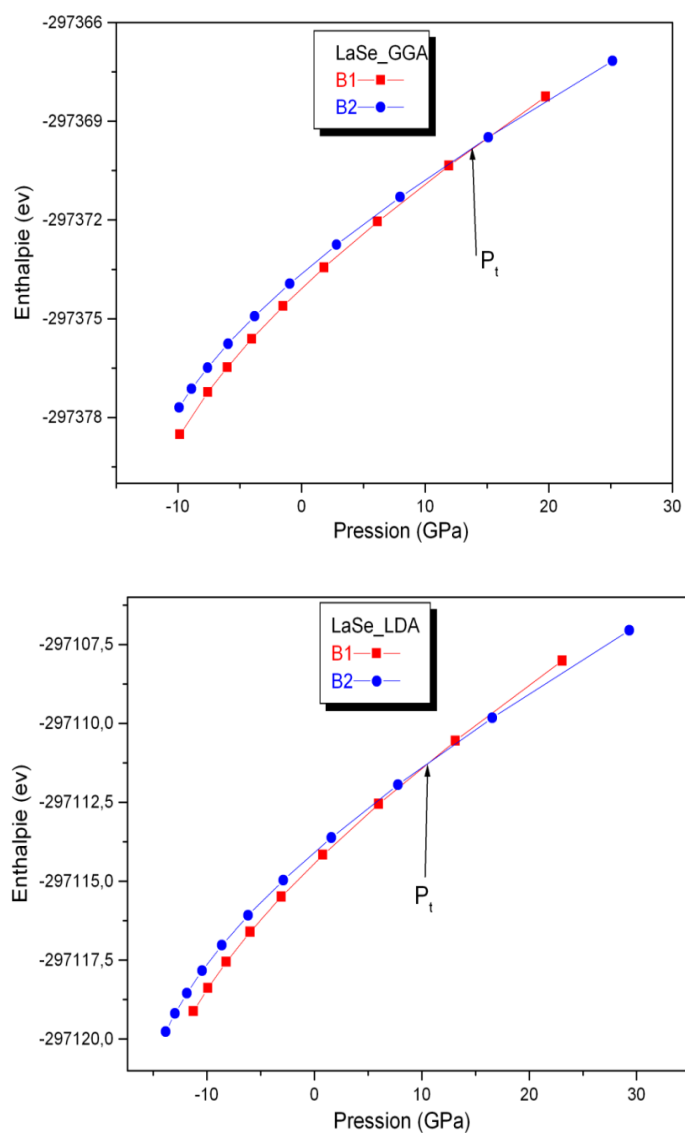


Fig.III.16: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

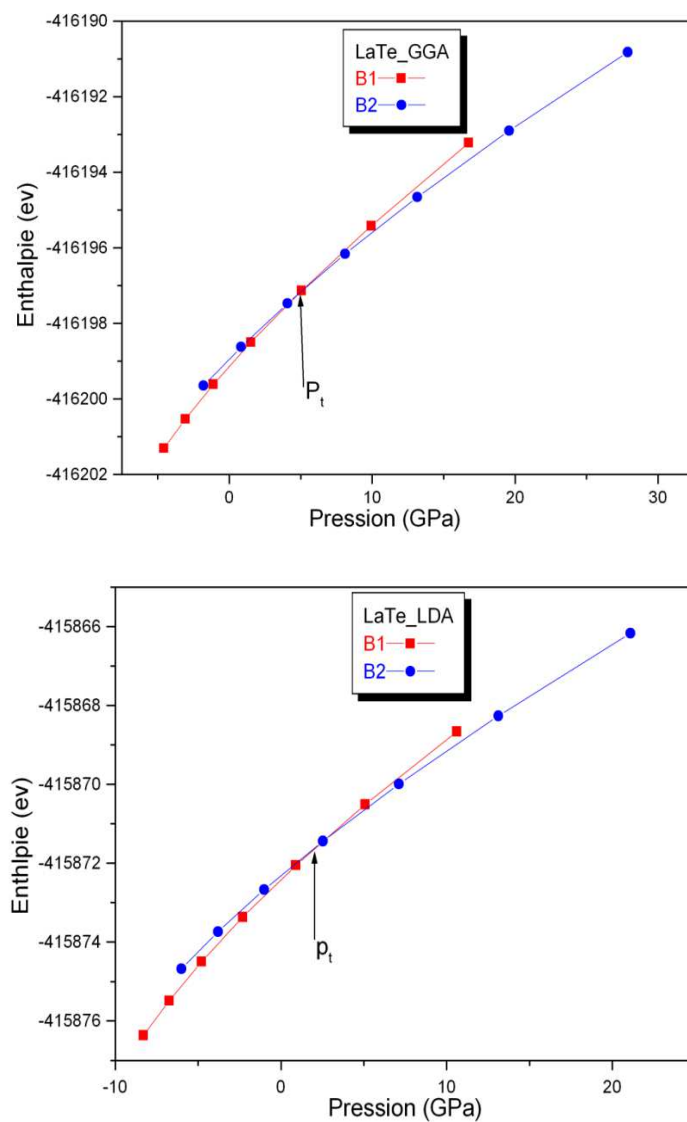


Fig.III.17: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

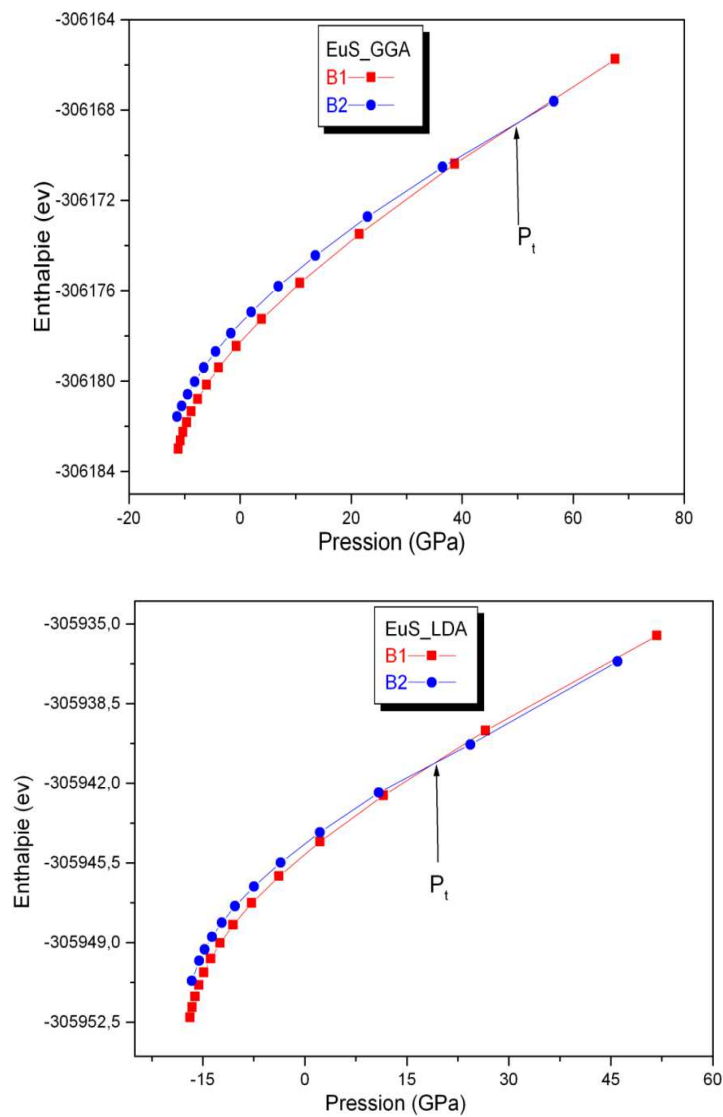


Fig.III.18: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

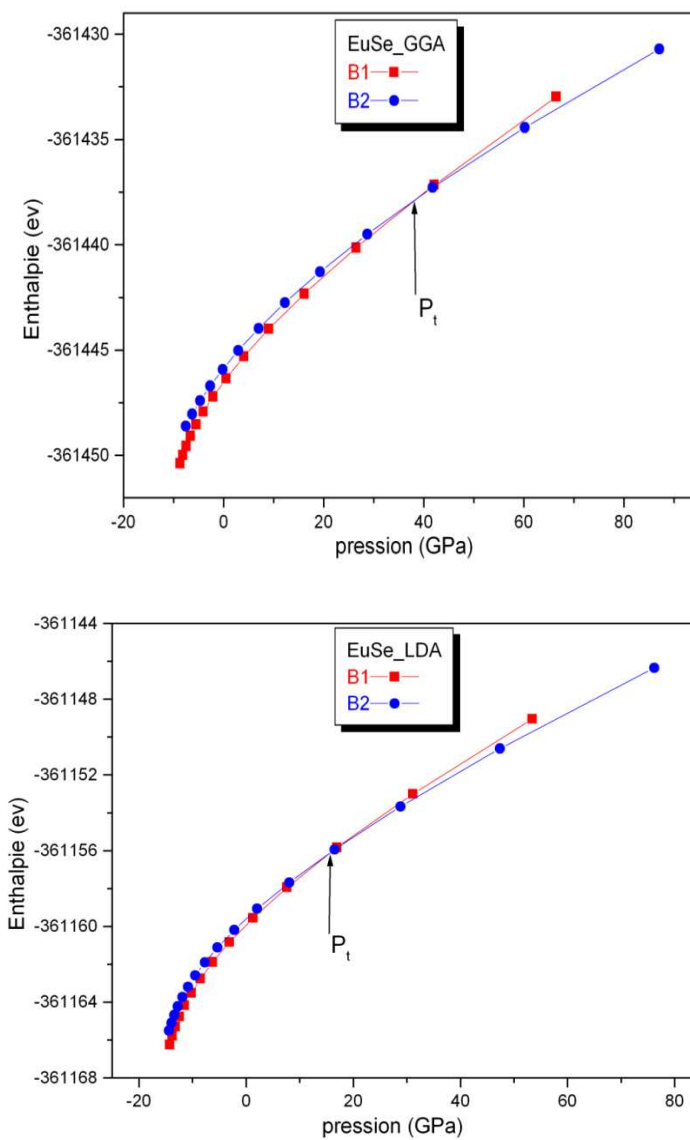


Fig.III.19: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

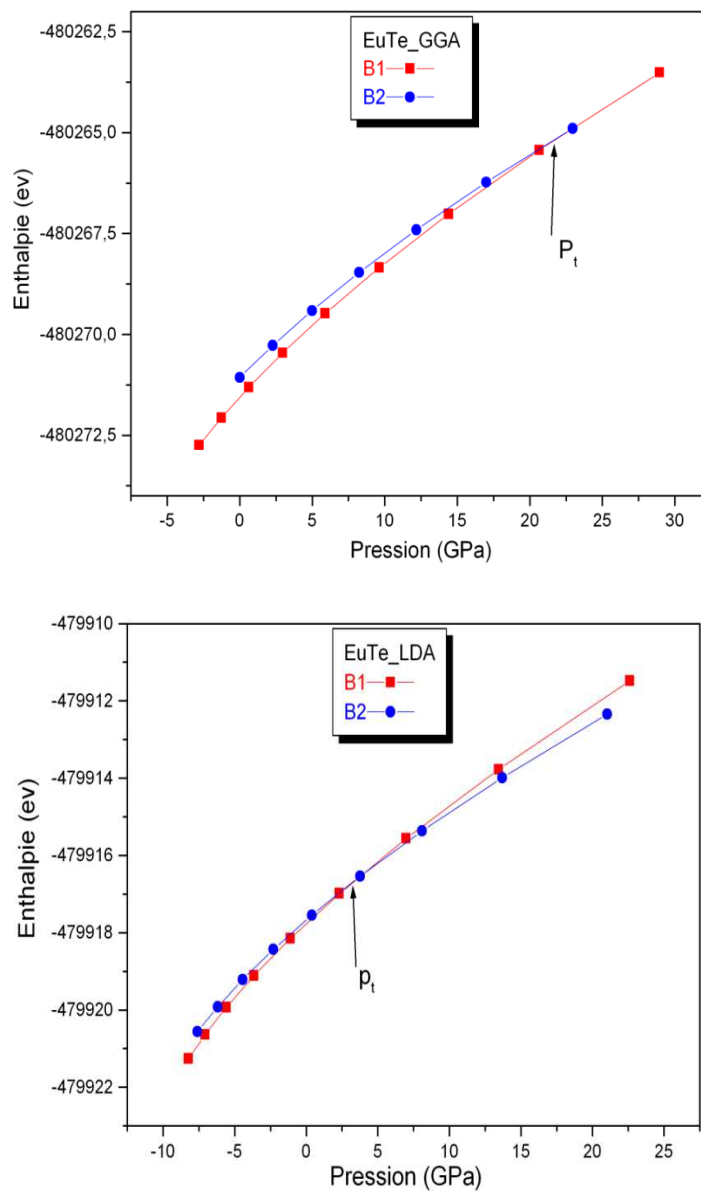


Fig.III.20: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

III.4. Propriétés électronique de CeX, LaX et EuX

III.4.1. Bandes d'énergies et densité d'états électroniques (DOS) :

Nous avons étudié la structure de bandes des composés CeX, LaX et EuX pour les deux phases B1 (NaCl) et B2 (CsCl) en utilisant les deux approximations LDA, GGA.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. Nos courbes sont montrées dans les figures III.22- III.39.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

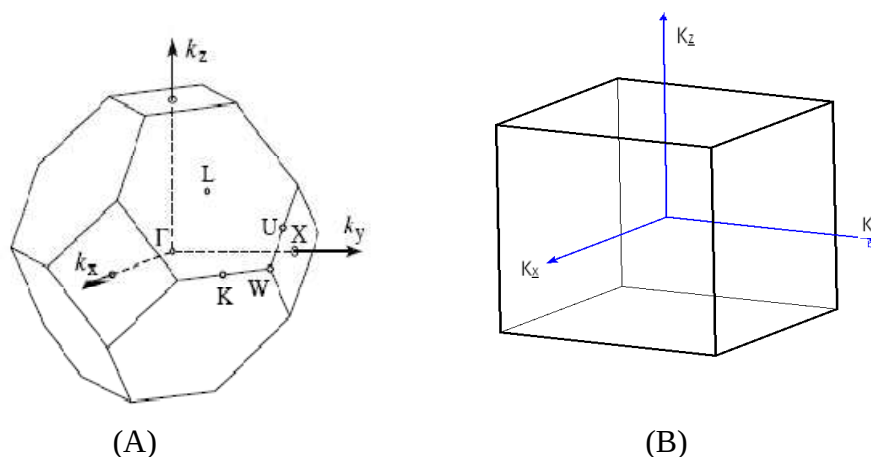


Fig.III.21: Première zone de Brillouin de la maille primitive de CFC (A) et CS (B) les points de haute symétrie sont indiqués.

Pour les composées CeX, EuX (X=S, Se, Te) à la phase B1, on remarque que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence située au niveau de Fermi de la première zone de Brillouin. Il y'a un chevauchement de bande au ce niveau; c.à.d. Un mouvement des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction, dans les conditions ambiantes. Précisément au point Γ , le gap énergétique est égal à zéro dans la première zone de Brillouin, donc ces composées se sont des métaux,

Pour les composées LaX (X=S, Se, Te) à la phase B1 on observe aussi qu'il y'a une hybridation entre les états dans la direction Γ -X, donc le gap énergétique est négative, dans la première zone de Brillouin, donc ces composées aussi sont des métaux.

On constate que les courbes pour ces composés, que l'utilisation de la LDA ou de la GGA sont similaires. Nous pouvons aussi dire que pour les différentes figures III.22- III.39, les bandes de

valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction c'est pour cela on peut dire que les électrons sont plus libres donc moins localisés dans la bande de conduction.

A haute pression ces composées CeX, LaX, EuX se transforment à la phase B2. On constate qu'il y a une hybridation des bandes à la direction Γ -M et le gap énergétique est négative, donc on peut dire aussi ces composées se sont des métaux. Nos résultats obtenus pour la structure des bandes sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [58]. On constate que les courbes pour ces composés, que l'utilisation de la LDA ou de la GGA sont similaires, on peut choisir une seule approximation soit LDA ou bien GGA dans ce cas. Mais la meilleure approximation pour la bande c'est la GGA surtout pour les semi-conducteurs par ce que elle est estimée bien le gap énergétique.

Tous les composés CeX, LaX, EuX dans les deux phases B1 et B2 se sont des métaux, donc on peut dire qu'il y a un changement de structure mais pas de changement électronique.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes nous avons calculé les densités d'états (DOS) des composés CeX, LaX et EuX, obtenues par la méthode FP-LAPW sont représentées dans les Figures en parallèle de la figure du band.

On remarque que les courbes pour les composés CeX, LaX, EuX se ressemblent avec une légère différence.

On illustre seulement la densité des états totales pour les trois composés obtenus par la LDA et GGA dans la phase B1, B2. Les densités d'états des composés CeX, LaX et EuX ont été calculées aux valeurs des constants du réseau d'équilibre.

D'après les figures nous pouvons distinguer au niveau de Fermi un pic en plus petite d'énergie avec une grande contribution des états par rapport à des autres pics situés au-dessous et dessus du niveau de Fermi (l'énergie plus basse avec une grande contribution des états) pour les composés CeX et EuX.

Pour le composé LaX on distingue au-dessus du niveau de Fermi un pic en petite d'énergie avec une grande contribution des états par rapport à des autres pics situés au-dessous et dessous de ce pic (l'énergie plus basse avec une grande contribution des états).

On constate que la densité d'état confirme qu'il n'est pas le gap énergétique ou niveau de Fermi donc ce sont des métaux.

Pour le composé LaX, nos résultats obtenus pour les densités d'états totales (DOS) sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [58].

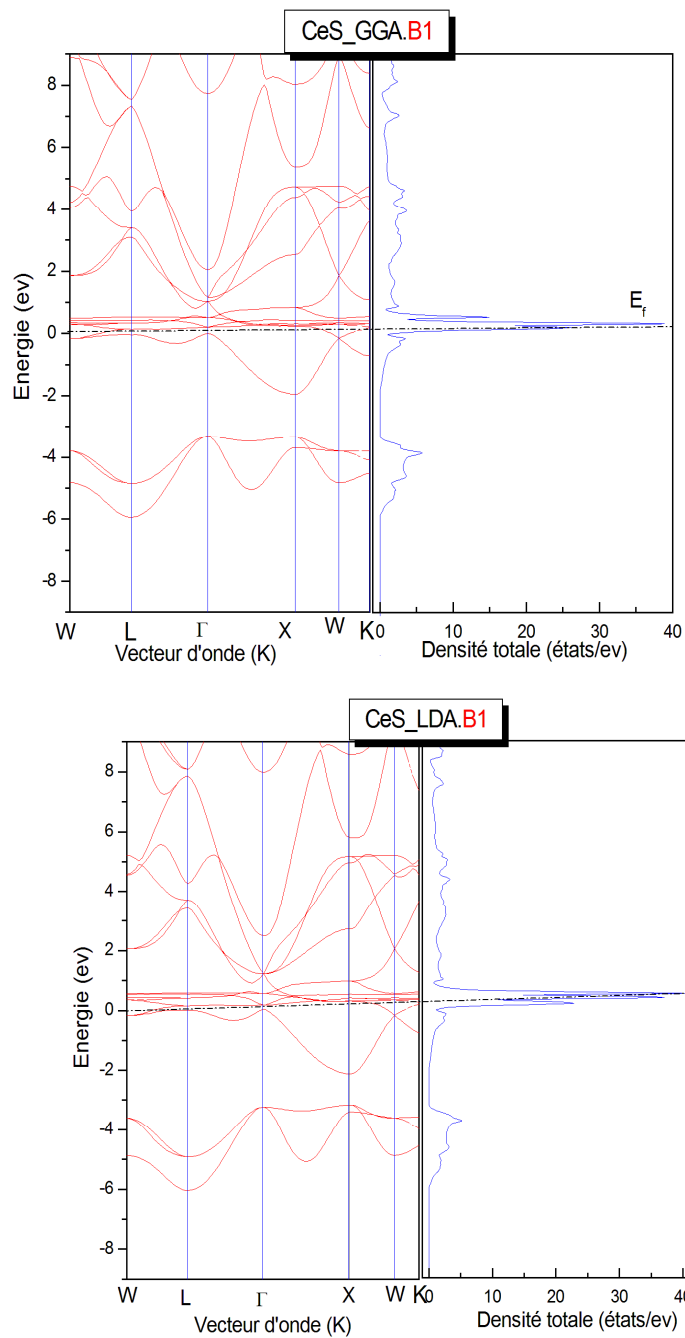


Fig.III.22: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de CeS, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B1).

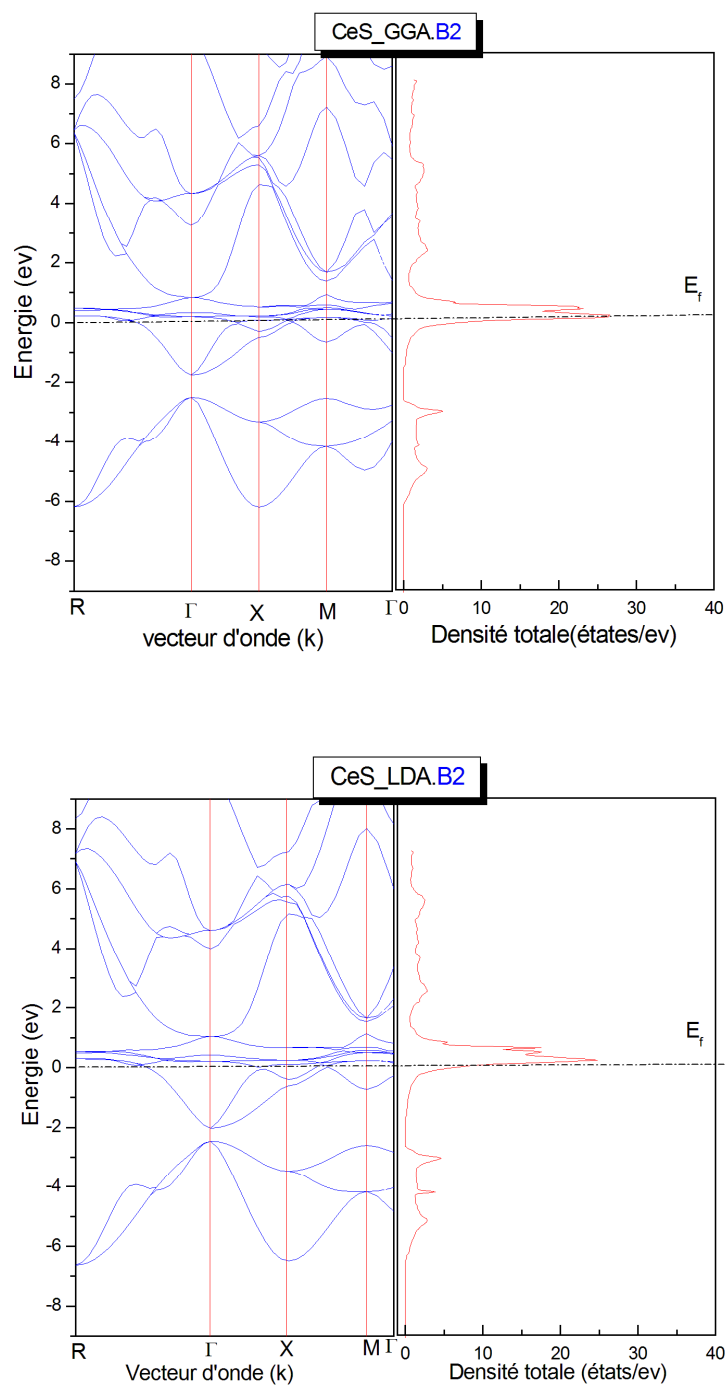


Fig.III.23: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de CeS, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).

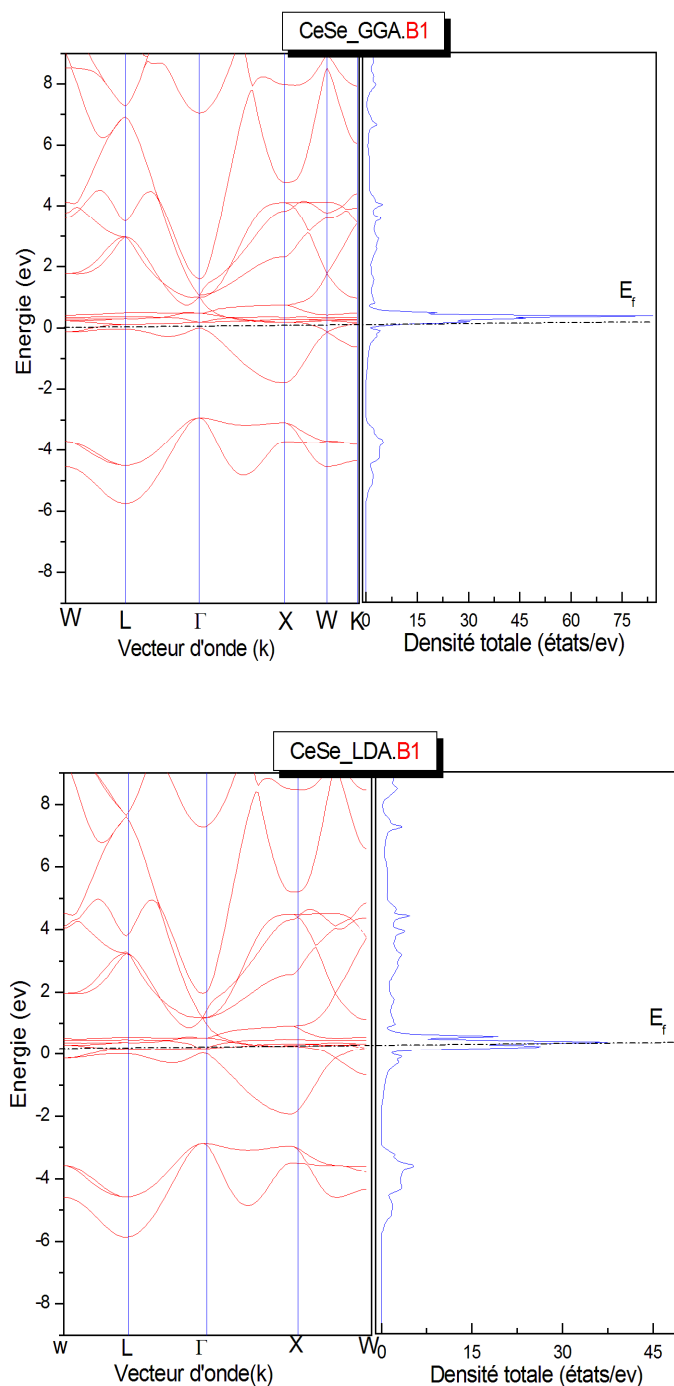


Fig.III.24: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de CeSe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B1).

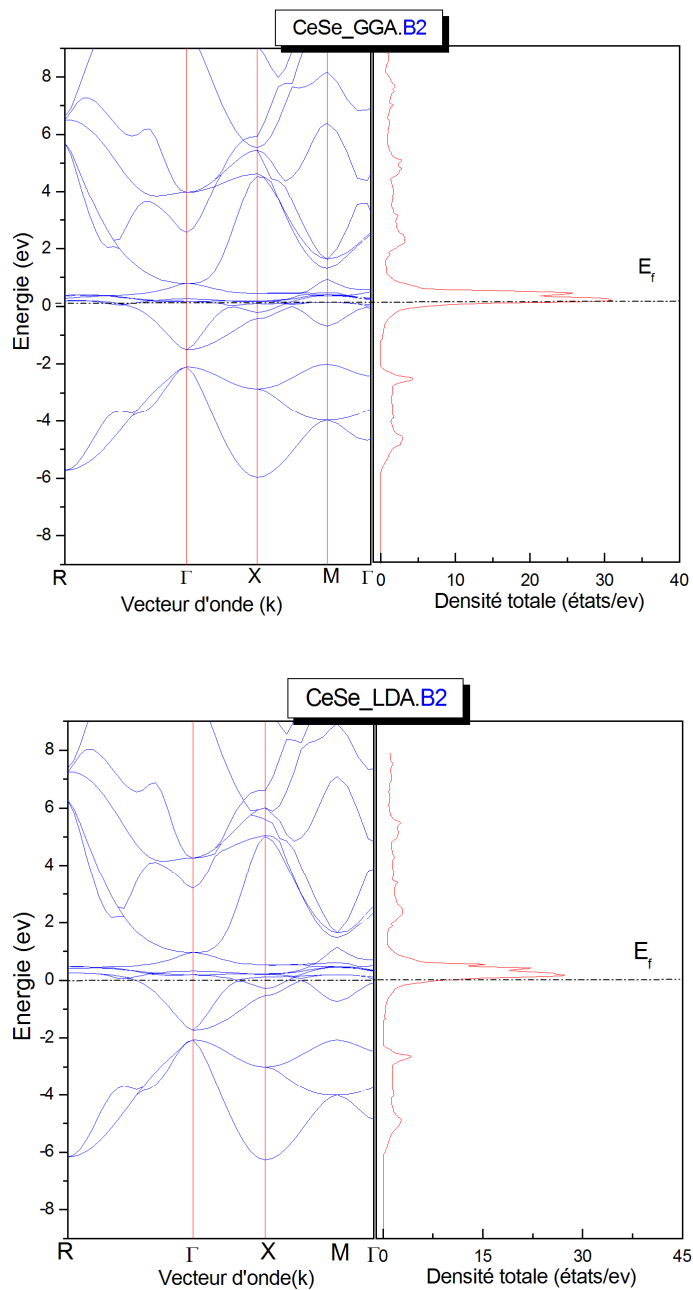


Fig.III.25: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de CeSe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).

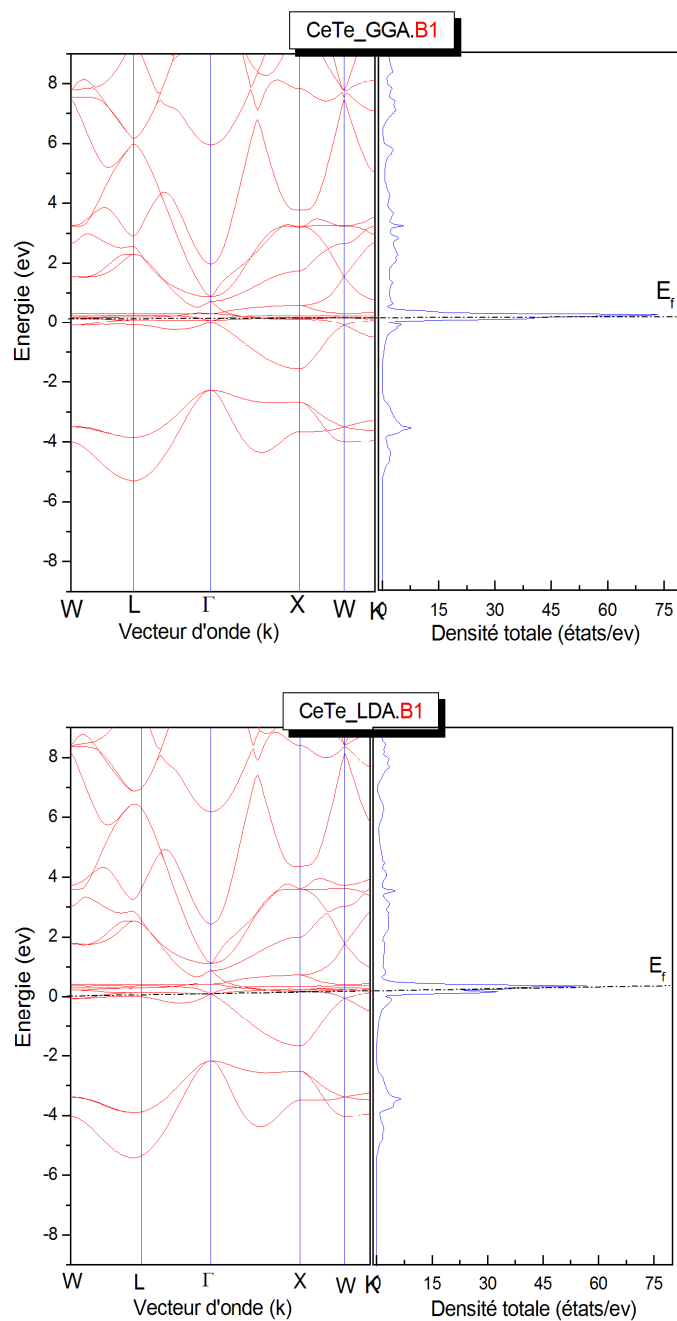


Fig.III.26: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de CeTe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B1).

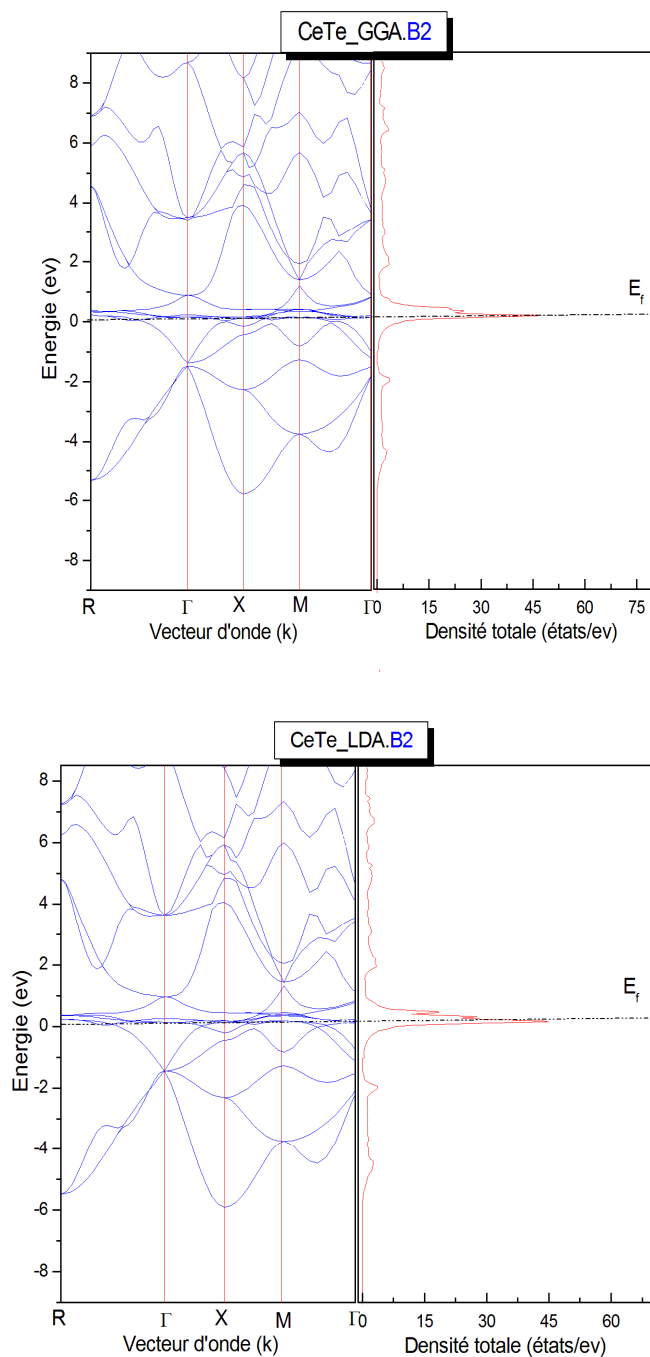


Fig.III.27: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de CeTe, obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).

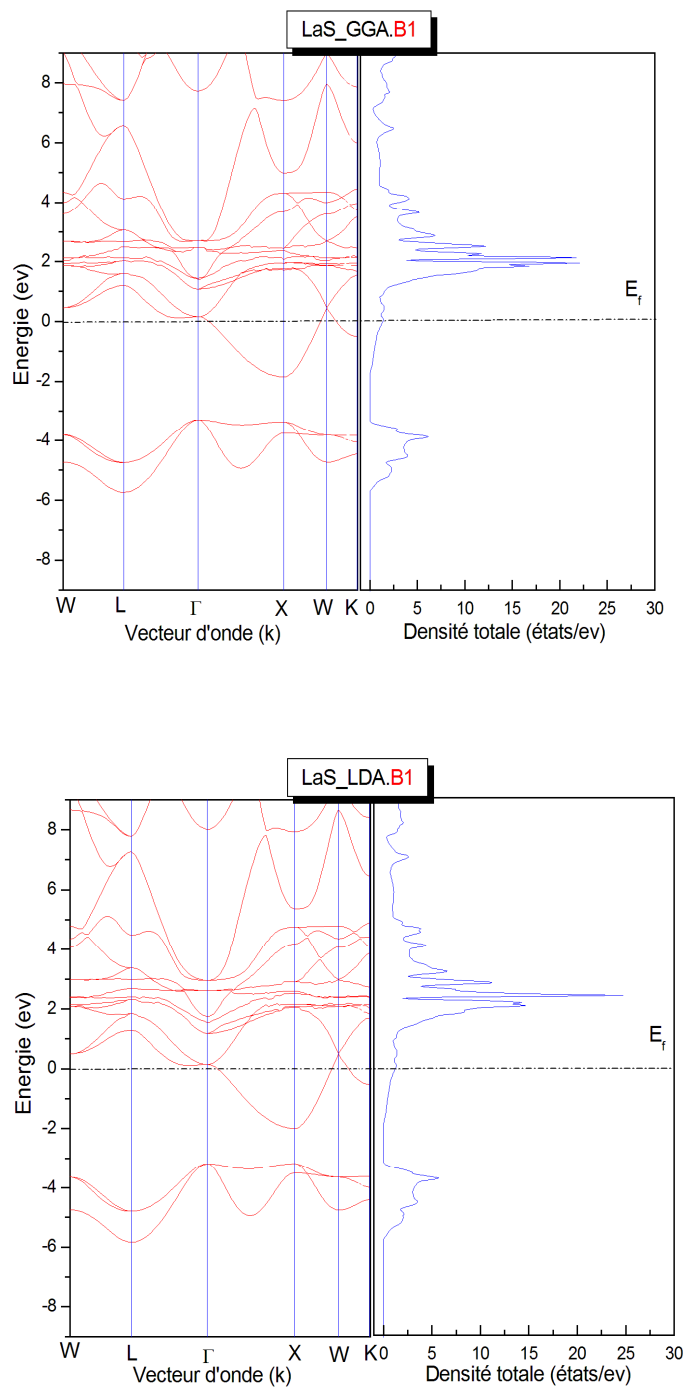


Fig.III.28: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).

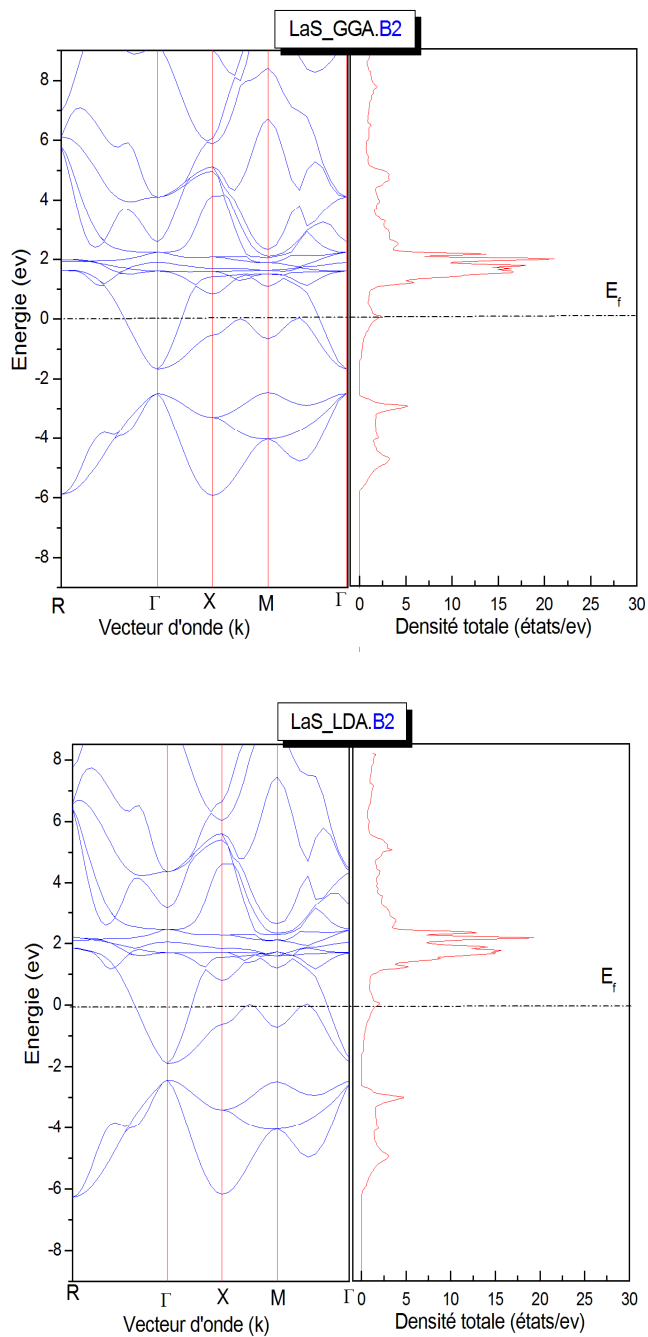


Fig.III.29: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de LaS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).

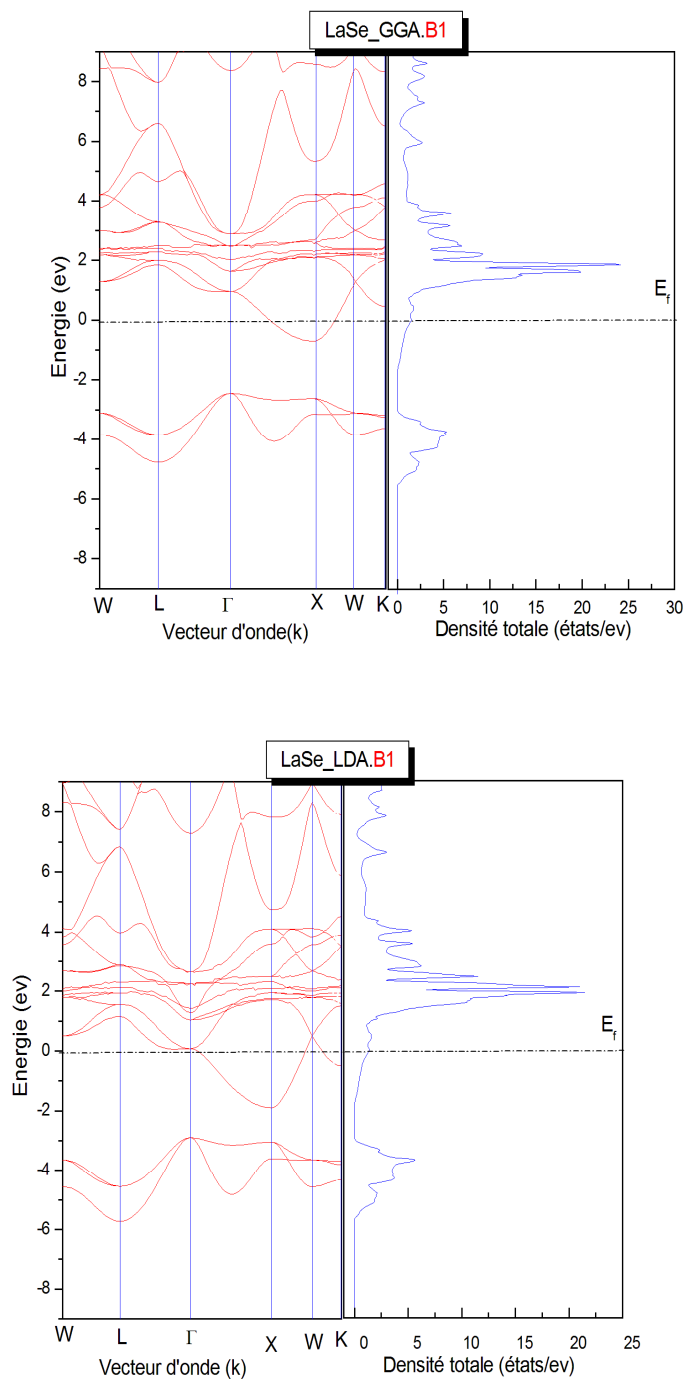


Fig.III.30: Structure de bandes et d'état totale (DOS) de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).

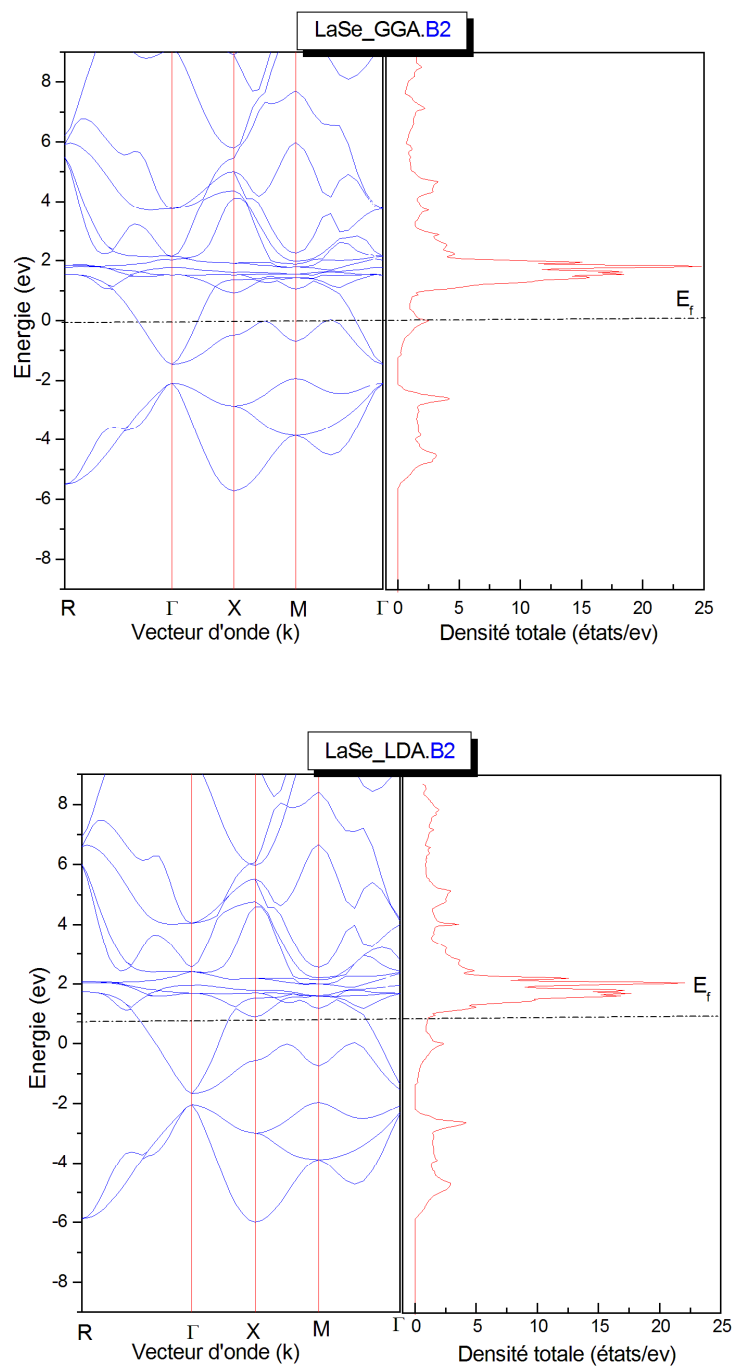


Fig.III.31: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de LaSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).

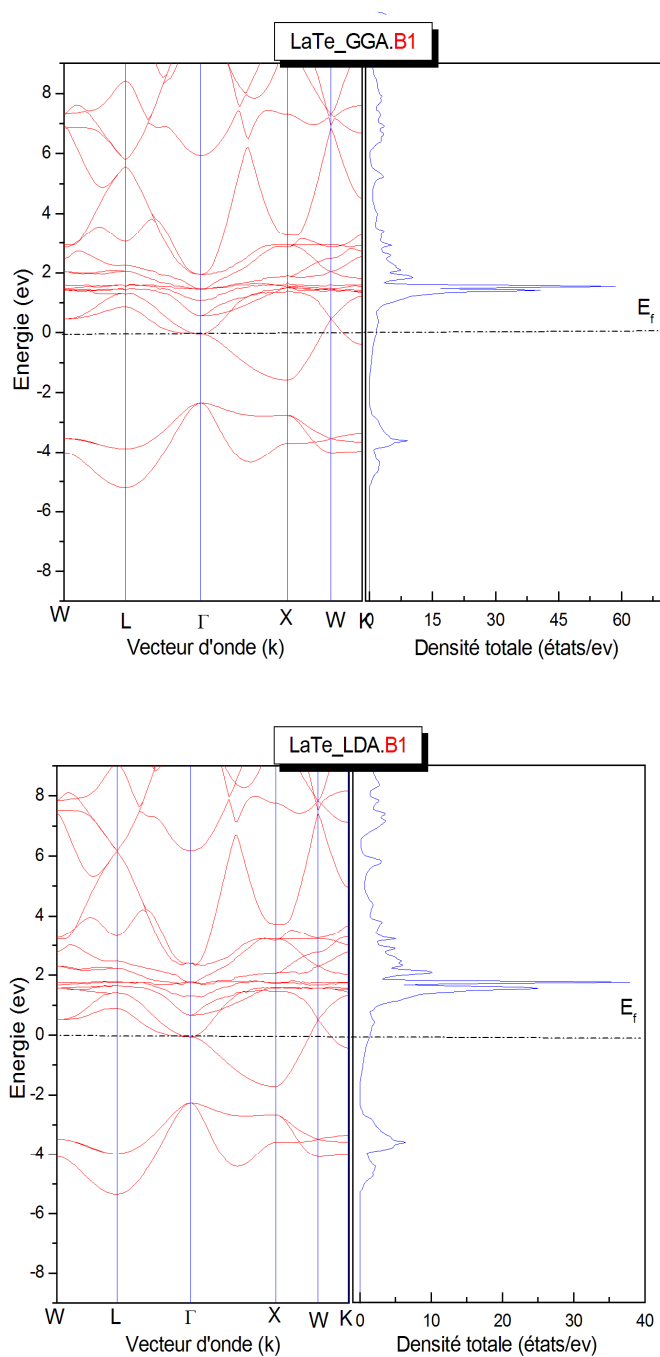


Fig.III.32: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).

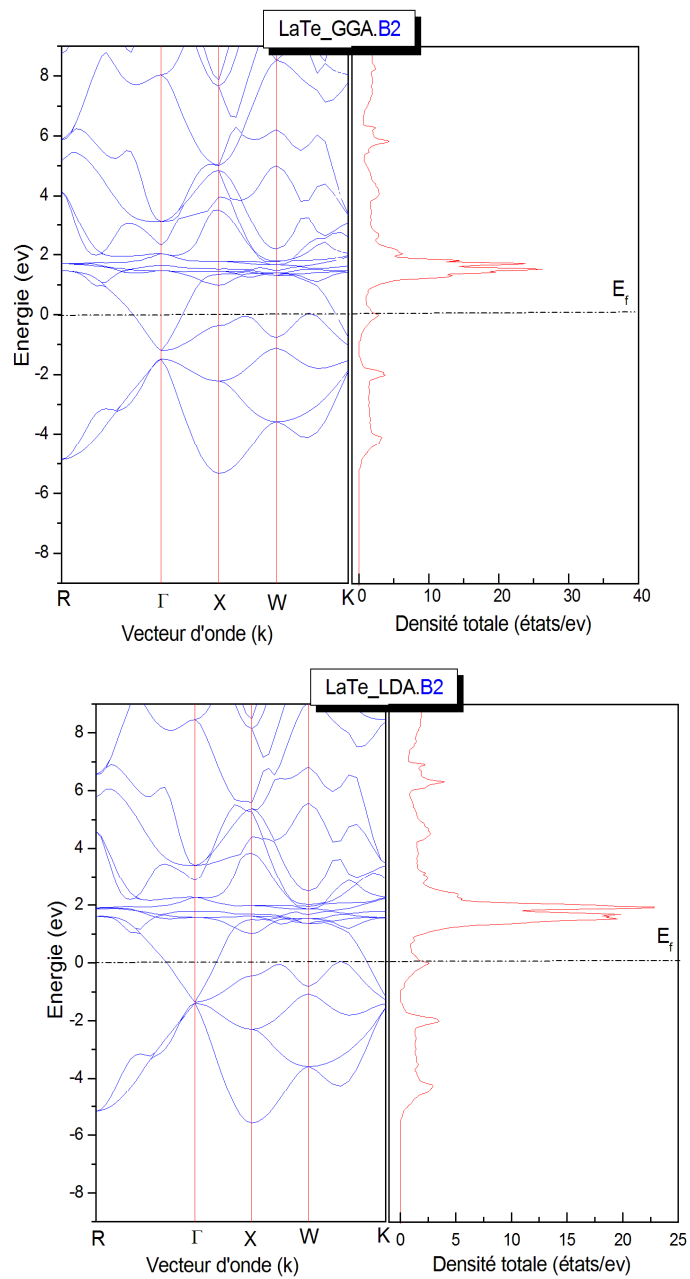


Fig.III.33: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de LaTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).

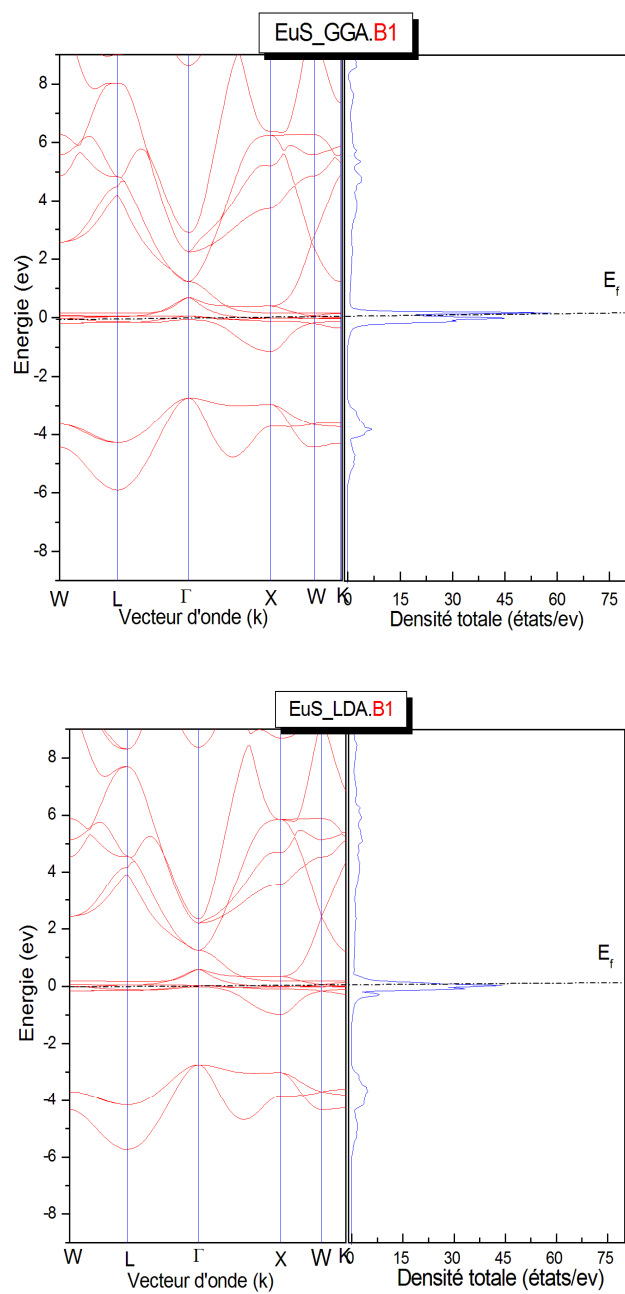


Fig.III.34: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B1).

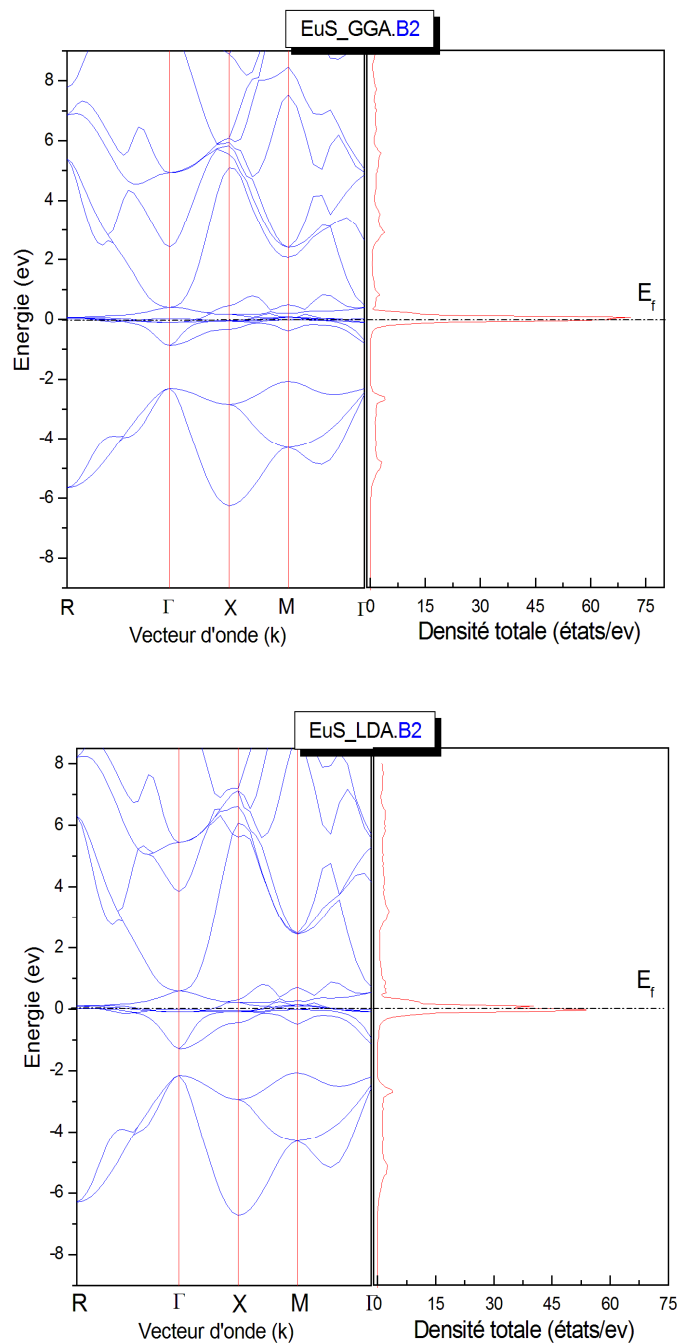


Fig.III.35: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de EuS obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase (B2).

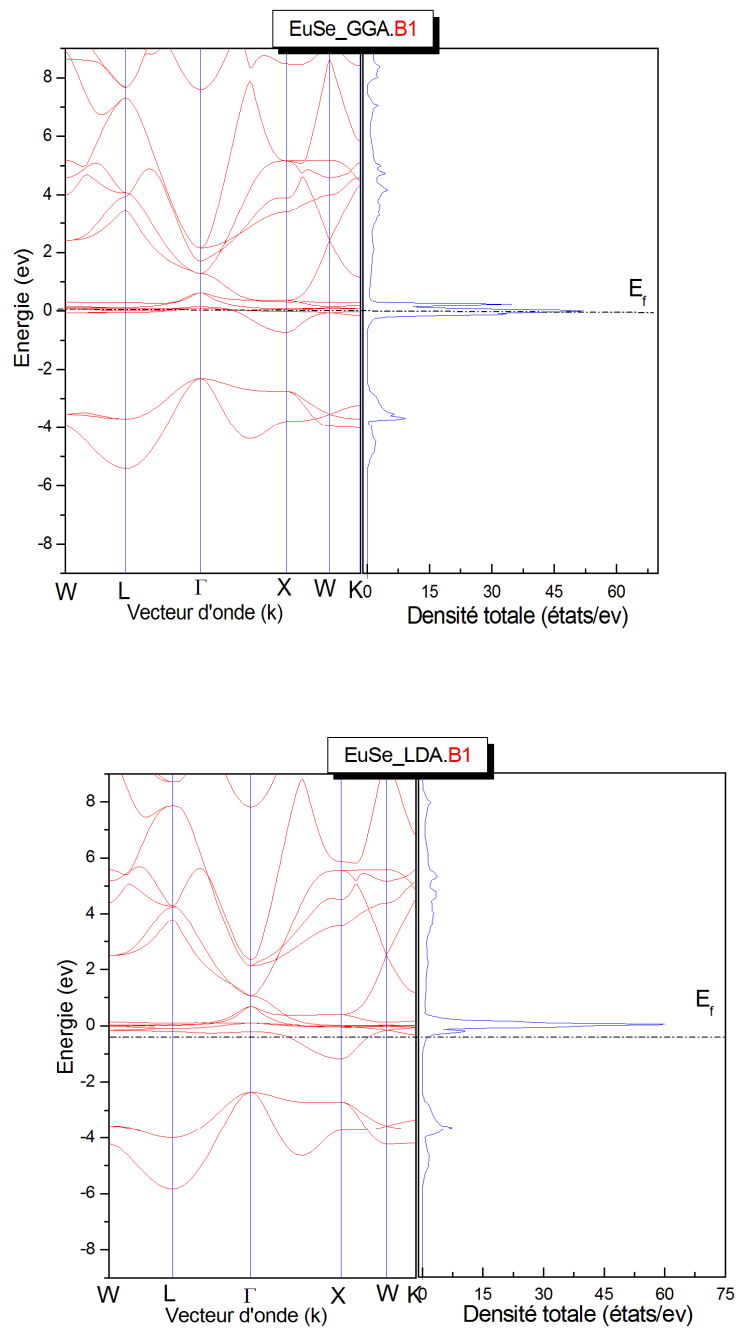


Fig.III.36: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B1).

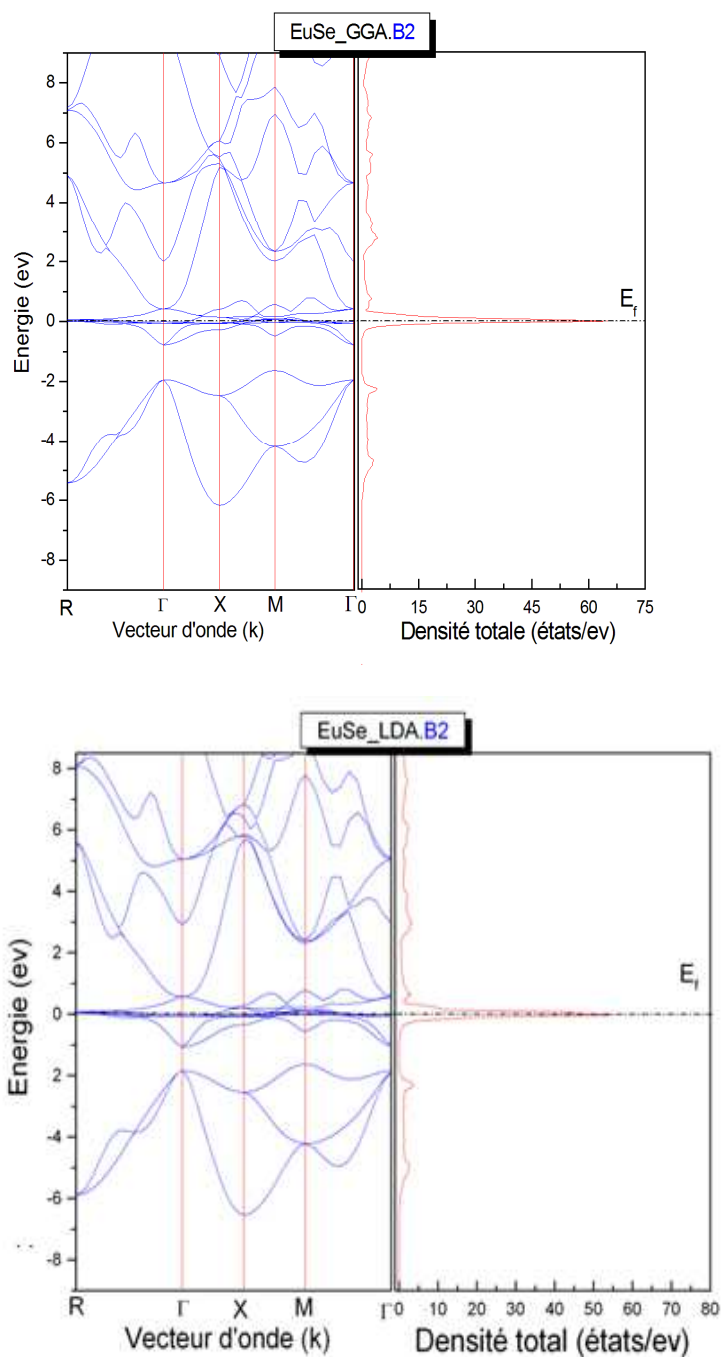


Fig.III.37: Structure de bandes et ladensité d'état totale (DOS) de EuSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2).

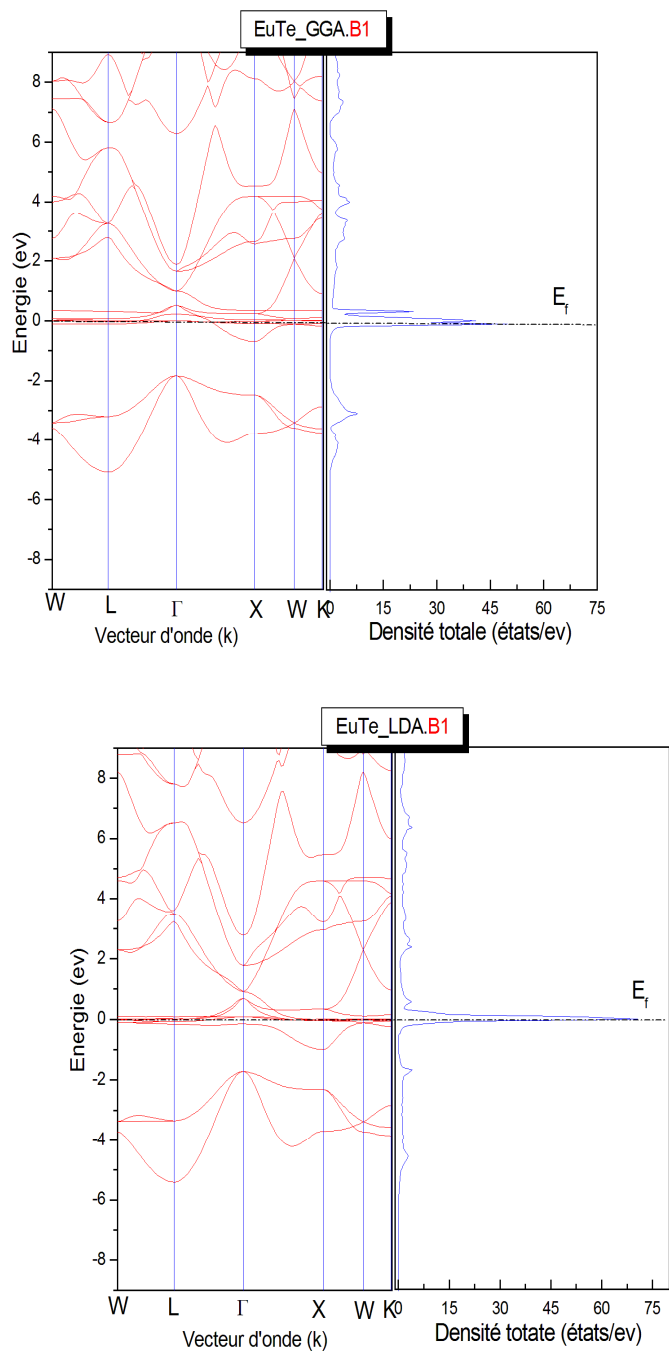


Fig.III.38: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B1).

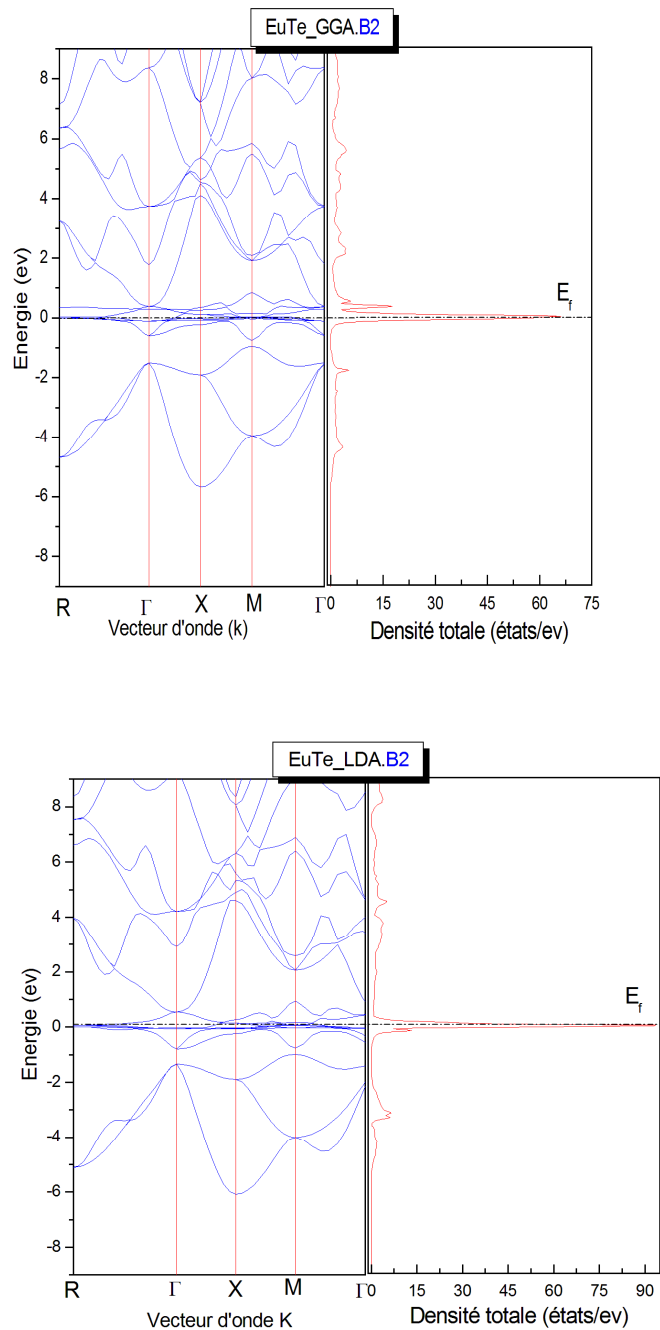


Fig.III.39: Structure de bandes et la densité d'état totale (DOS) de EuTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA dans la phase(B2)

III.4.2. Densité de charge de CeX, LaX et EuX(X=S, Se, Te) :

La description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide, puisque elle fournit une bonne description des propriétés chimiques.

Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions pour cette raison nous avons calculé les densités de charge de CeX, LaX et EuX dans la structure de type B1 (NaCl) et de type B2(CsCl), et dans le but d'accéder à une analyse facile de la nature des liaisons de ces éléments, on a représenté la densité de charge selon la direction [111]. Nous avons calculés la densité de charge totale en utilisant les deux approximations LDA, GGA et à cause de la similarité des courbes nous avons présentés seulement les résultats obtenus par l'approximation GGA, soit dans la phase B1 ou bien dans la phase B2. La densité de charge totale est représentée sur les figures III.40- III.42.

Pour les composées CeX, LaX et EuX on distingue dans la région interstitielle (la région R_I) la charge est presque nulle, par contre dans la deuxième région il y'a une grande charge dans les atomes Ce, La, Eu et les atomes X(S, Se, Te) dans les deux phases B1, B2.

Dans la deuxième région (R_{II}) on remarque que la densité de charge pour les atomes S, Se et Te, est supérieure à celle des atomes Ce, La et Eu, donc les atomes S, Se et Te jouent le rôle des ions négatifs et les atomes Ce, La et Eu sont des ions positifs aux limites de région interstitiel puisque le nuage électronique existe dans le côté d'anion.

On constate que l'électronégativité ou niveau de l'anion et le cation de la phase B₁ sont similaires pour les trois composées, par contre à la phase (B2), il y'a une différence d'électronégativité ou niveau de la deuxième région dans le côté de l'anion, l'atome(S) contient une grande densité de charge par rapport aux atomes (Se, Te) pour le composé CeX, par contre les composées LaX l'atome qui contient la plus grande charge c'est le (Te) et pour les composées EuX c'est l'atome(S).

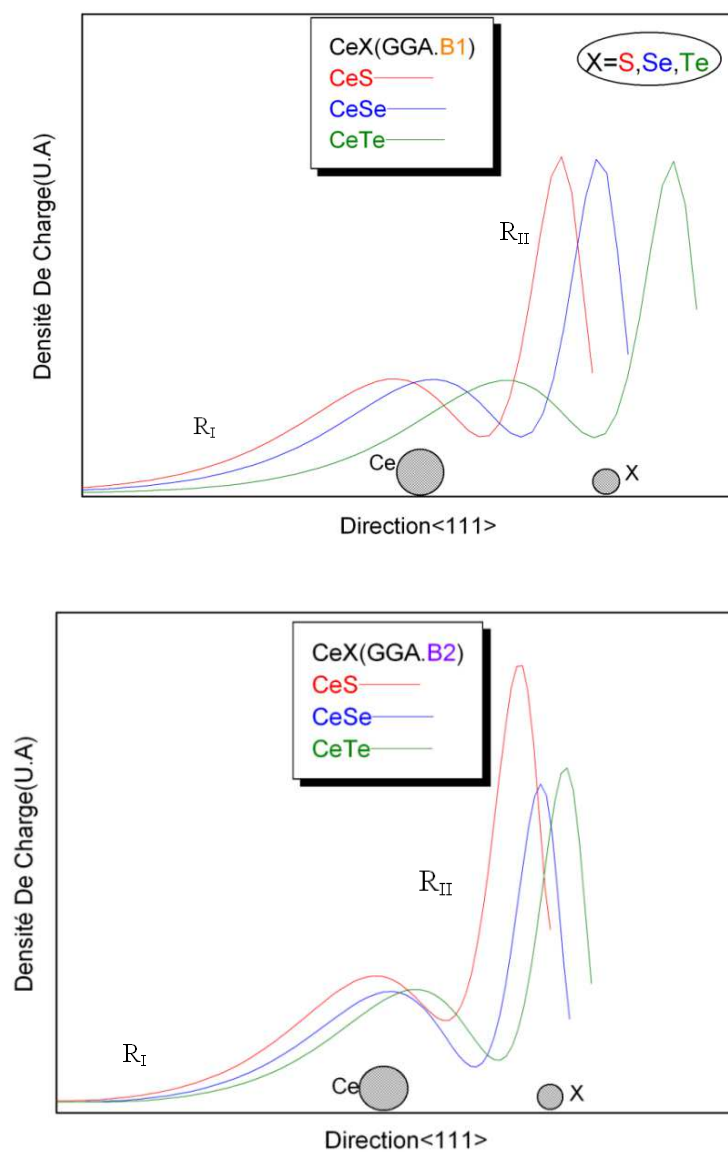


Fig.III.40: Densité de charge de CeX obtenue par l'approximation GGA dans les phases (B1, B2)

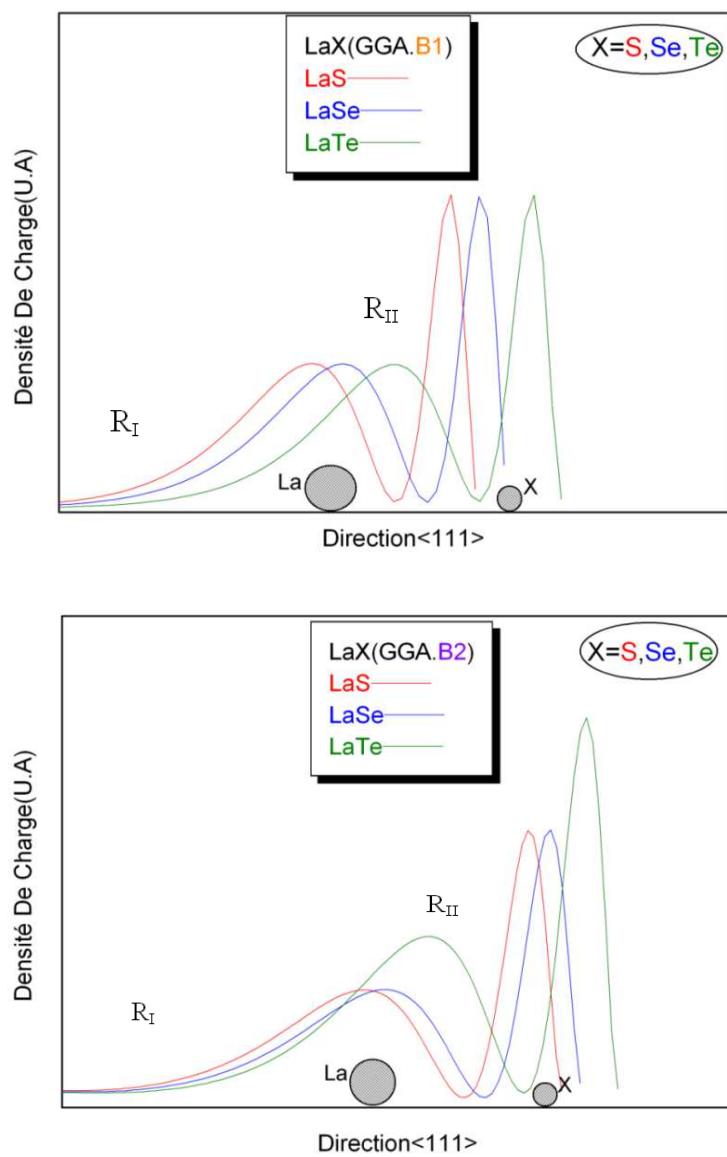


Fig.III.41: Densité de charge de CeX obtenue par l'approximation GGA dans les phases (B1, B2).

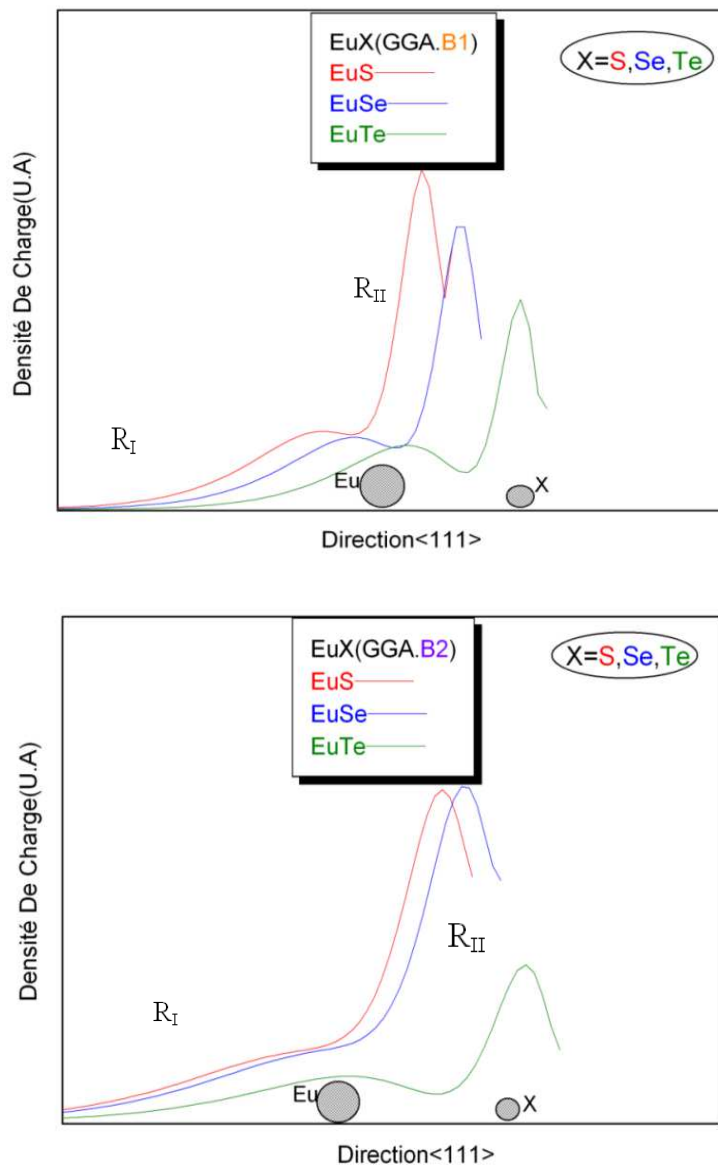


Fig.III.42: Densité de charge de EuX obtenue par l'approximation GGA dans les phases (B1, B2).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que, la constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie et les propriétés électronique (structure de bandes, densité d'états, densité de charge) des composés CeX , LaX et EuX , du groupe lanthanide- A_3 de tableau périodique.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien 2K.

On a utilisé largement deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) selon les propriétés.

Nos calculs montrent que le paramètre du réseau est sous-estimé par la (LDA) et estimé par (GGA). Un comportement inverse vis à vis de ces deux approximations est observé pour le module de compressibilité B .

Dans ce travail nous avons trouvé de nouveaux résultats comme le paramètre de réseau (a) et le module de rigidité (B) et de son dérivé (B') pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Il est intéressant de noter que le paramètre de réseau augmente quand on passe de YS , YSe , YTe , dans l'autre côté le module de rigidité diminue quand on passe de YS , YSe , YTe avec $Y = Ce, La, Eu$ dans les deux phases ($B1$, $B2$).

Les composées CeX , LaX et EuX vont transformer de structure $NaCl$ ($B1$) à structure $CsCl$ ($B2$) dans les conditions ambiantes.

Pour calculer la pression de transition on a utilisé deux méthodes : la pression de transition en fonction de l'enthalpie (H), et on trace l'énergie en fonction de volume dans les deux phases $B1$ et $B2$.

Il se trouve que la pression (P_t) diminue quand l'atome de halogène (S) est remplacé par (Se) et (Te) pour les composées CeX , LaX , EuX .

Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence égal à zéro (le gap énergétique est nul), ou bien négative donc ces composées se sont des métaux.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales (DOS) de ces composées et nous avons remarqué que les courbes des densités

d'états obtenues par (LDA) et (GGA) presque similaire, et aussi elles sont justifiées que ces composées se sont des métaux.

Nous avons également tracé la densité de charge des composées CeX, LaX et EuX on distingue dans la région interstitielle (la région R_I) la charge est presque nulle, par contre à la deuxième région il y'a une grand charge dans le coté des atomes Ce, La, Eu et les atomes X (S, Se, Te), et le nuage électronique localisé précisément dans le coté d'anion.

Nos résultats concernant les propriétés structurales sont en accord avec l'approximation GGA pour la phase B1, et on peut dire pour la phase B2 à cause de l'absence des travaux expérimental et théoriques.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [2] J.M.leger,N.yacouli,v.Loriers,J.Solid State Chem.36 (1981)261.
- [3] A.Jayaraman,P.D.Dernier,L.D.Longinotti, High Temp.Highpress.7 (1975)1.
- [4] K.Westerholt; H. Bach, R.Wendemuth, S. Methfessel, SolidState.Commun.31 (1979)961.
- [5] E.Bucher, K.Andres, F.J.Disolvo, J.P.Maita, A.C.Gossard, A.S.Cooper, G.W.Hull, Phys.Rev.b11 (1975)500.
- [6] A.Eiling,J.S.Schilling,H.Bach,in:J.Schilling,R.N.Shelton(Eds),physics of solids under high pressure,North.holland,New York,(1981)pp.385.396.
- [7] Z.W.lu, D.J.singh, H.krakauer, phys.Rev.B37 (1988)10045.
- [8] J.M.Leger, P.Aimonino, J.Loriers, P.Dordor; B.coqblin, Phys.Lett.A80(1980)325.
- [9] P. Kiréev, ' la physique des semi-conducteur ', Ed. Mir. Moscou (1979).
- [10] N.W. Ashcroft,and N. d. Mermin .solid state Physic.Ed.Holt, Renehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [11] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [12] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930), 62, 795 (1930).
- [14] E.P.wigner,Trans,Faraday Soc,34,678(1938).
- [15] J. C.Slater , Phys. Rev.,81,385(1951).
- [16] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [17] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [18] W. khon and L. J. Cham, Phys- Rev. 140. 1133 (1965).
- [19] Z.Fares,TheseMajister, Université de M'sila,(2008).
- [20] S.H. Vosko,L.Wilk and M.Nussair, Can.J.Phys.58, 1200 (1980).

- [21] J.P.Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [22] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett.45, 566 (1980).
- [23] U.von Barth and L. Hedin, J, Phys. C 5, 1629 (1972).
- [24] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist , Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [25] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys.Rev.B 45.13244(1993).
- [26] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
- [27] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [28] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [29] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [30] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975).
- [32] J.C.Slater,Advences in Quantum Chemistry 1, 35(1964).
- [33] T.L.Loucks, << The Augmented Plane Wave Method >>, Benjamin New York (1967).
- [34] E.Wimmer, H.Krakauer, M.Weinert and A.J.Freemen, phys .Rev B24,864(1981).
- [35] J. C. Slater, Phys. Rev, 51,846(1937).
- [36] S. Cottenier, Density Functional *Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by -step introduction*(Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium),2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [37] F.Elhaj-Hassan, *Thèse de doctorat*, Université de Metz, (2000).
- [38] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [39] D.Singh,phys.Rev.B 44, 7451(1991).
- [40] K.A.These Majister, Université de M'sila,(2009).
- [41] S.Goedecker and K .Maschke, Phys.Rev.B 42, 8858 (1990).

- [42] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [43] P.Blaha,D.J Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev.B 46, 1321 (1992).
- [44] D.J.Singh,K.Schwarz and P.Blaha, Phys.Rev.B 46, 5849 (1992).
- [45] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, Phys.Rev.B33, 823 (1986).
- [46] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [47] L.Smrcka,Czech .J. Phys.B34 ,694 (1984).
- [48] J.Petru and L.Smrcka,Czech.J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [49] D.J.Shaughnessy,G.R.Evans and M.I.Drby,J. Phys .F 14, 1671(1987).
- [50] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [51] P.Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen,D.Kvasnicand G. Luitz, Wien2k, an augmented Plane- wave+ local orbitals program for calculating crytal properties (Kalheinz Schwarz, Techn. UniversitatWienna, Austria) 2001.
- [52] B. Amrani / Superlattices and Microstructures, B 40(2006) 65–76
- [53] R.W. Godby, M. Schlüter,and L. J.Sham. *Phys. Rev. Lett.*, 56,2415,1986
- [54] D.M.Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [55] J.P.Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [56] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7ed (1996, by Wiley and sons Inc.)
- [57] P. grécias .Chimie général cours exercices résolus.2004.
- [58] G.Vaitheeswaran,V.Kanchana, M.Rajagopalan .J , phys. Chem. So 64 ,15-26 (2003).
- [59] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [60] W.Temmerman. Z. Szotek, I. Physic. Astromy, U .Aarhus,59,12 (1998).
- [61] S.Singh, R.K. Singh, A.GourC.European. J. Physics .5(4) 2007 576-585.
- [62] D. Varshney, N.Kaurav, P.Sharma, S.ShahandR.K.Singh,Phys.Status Solidi b 241, 14, (2004) 3179-318.
- [63] V. Srivastava, A.K.Bandyapadhyay, P.K.Jha, S.P.Sanyal, J.Phys.Chem.Solids, 64 (2003) 907-912.

- [64] J.M.leger, PhysicaB, 190, PP.84.91 (1993).
- [65] S.Sankaralingam, S.MaThiJaya, G.Pari,R. Asokamani phys. statussolidi B 174 (1992)435.
- [66] T. Le Bihan, A .Bombardi, M .Idiri, S.Heathman, A.lindbaum, J.Phys.Condens.Matter 14,10595(2002).
- [67] V.P.Zhuze, M.G.Karin, D.P.Lukirskii, M. Sergeeva ,A.I.Shelykh, Sov. Phys. Solid State 22 (1980) 1558.
- [68] G.Vaitheeswaran,V.Kanchana, M.Rajagopalan ,J. Alloys Compounds 336 (2002) 45-55.
- [69] A.Jayaraman,A.k.singh,A.Chatterjeeands.UshaDevi,phys.Rev.B,9,(1974),pp.2513.25 20.
- [70] W.Wetling, J.Windscheif, solid state Commun.50 (1984) 33.
- [71] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, Ali H .Reshak^d, F. Semari, B. AmraniC. M. S (2010). 05 .024.
- [72] J. M. Leger, R. Epain, J. Ioriers, D. Ravot, J.Rossat- Mignod, Phys. Rev.B 28 (1983)7125.
- [73] Z.W.Lu,DavidJ.Singh,andHennyKrakauer,Phys.Rev B37(1988)10045.
- [74] v.srivastava, ,j.phys.chem. Solids, 64 (2003), pp 907-912.
- [75] M.Born,K,Huanguin: dynamical theory of Crystal lattices , Clarendon oxford, 1954.

Résumé

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques des composés : CeX, LaX et EuX ($X = S, Se, Te$), dans la structure cubique à face centrée de type (NaCl, B1) et cubique simple de type (CsCl, B2).

Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW), qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le code deWien2K.

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Pour calculer la propriété structurale et les propriétés électroniques, On a utilisé l'approximation LDA, GGA. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Abstract

In this work we presented a theoretical study on electronic structural properties of compounds: CeX, LaX, EuX ($X = S, Se, Te$), in the face-centered cubic structure of type (NaCl, B1) and simple cubic type (CsCl, B2).

The calculations were performed by the method of calculation of plane waves increased (FP-Lapw), which is based on the theory of density functional theory (DFT) in the code of Wien2k.

We used the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC). To calculate the property structural and electronic properties. We used the approximation LDA, GGA. The values of the lattice parameter of equilibrium are in agreement with available experimental results.

ملخص

في هذا العمل قدمنا دراسة نظرية حول الخصائص البنيوية والإلكترونية للمواد CeX, LaX et EuX ($X = S, Se, Te$) في البنية المكعبة الممركزة الوجوه البسيطة (NaCl, B1) والبنية المكعبة البسيطة (CsCl, B2).

بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) التي تعتمد على Wien2K. قمنا بحساب الخصائص السابقة.

وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب حد كمون التبادل والارتباط (XC)، قمنا أيضا بحساب الخصائص البنيوية وحساب الخصائص الإلكترونية، باستعمال تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب تدرج المعمم (GGA).

قيم ثابت الشبكة عند التوازن المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة.