

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/APP/11/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : HERIZI Amina

Intitulé

**Etude théorique des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques du composé
Co₂AlB₂.**

Soutenu le / 06 /2021 devant le jury composé de :

Samir HAMRIT	Université de Msila	Président
Saber SAAD ESSAOUD	Université de Msila	Rapporteur
KETFI Mohammed El-amin	Université de Msila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

تشكرات

نشكر الله عز وجل الذي وفقنا لإنجاز هذا العمل المتواضع وأمدنا بالهمة والمثابرة والدعم من اجل المواصلة

ونتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ "ساعد السعود صابر"

الذي أشرف على هذا العمل وما تقدم به لنا من عون وتوجيهات.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ "حمريط سمير" على تفضله برئاسة لجنة المناقشة والأستاذ "كنفي محمد الأمين" على قبوله تقييم هذا العمل المتواضع.

وأخيرا نشكر كل من قدموا لنا يد العون وإلى كل من ساعدنا لإتمام هذا العمل سواء من قريب أو من بعيدا ولو بكلمة طيبة او بدعوة

صادقة او ابتسامة مشرقة

إهداء

إلى التي حملتني وهنا على وهن وسقتني من نبع حنانها الفياض، إلى من كان دعاؤها ورضاها عني سر نجاحي أمسي الغالية حفظها الله.
إلى رمز الكفاح في الحياة، إلى الذي تعب من أجل تربيته، إلى من غرس القيم والأخلاق في قلبي، إلى من أحمل لقبه بكل فخر واعتزاز
أبي أطل الله في عمره، إلى من قاسموني عطف أمسي و أبي، إخوتي وأخواتي الأعراء أسامة، إبراهيم، يعقوب، مريم، خديجة، إلى
من أعتز بصداقتهم بشري، مروى، أساء، إيمان، عبير، اية، اميرة

إلى أولاد أختي كوثر، إدريس

إلى كل زميلاتي طيلة مساري الدراسي

إلى من علمني حرفا فصرت له عبدا، أساتذتي الكرام من الطور الابتدائي إلى الجامعة.

إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة حمدي

أمينة

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre 01 : Théorie de la fonctionnelle de la densité

1- L'équation de Schrödinger **Error! Bookmark not defined.**

2- Approximation de Born-Oppenheimer..... **Error! Bookmark not defined.**

3- Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF).. **Error! Bookmark not defined.**

4- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... **Error! Bookmark not defined.**

4-1 Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **Error! Bookmark not defined.**

I. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn **Error! Bookmark not defined.**

A-1) Premier théorème : **Error! Bookmark not defined.**

A-2) Deuxième théorème : **Error! Bookmark not defined.**

II. L'équation de Kohn – Sham **Error! Bookmark not defined.**

B-1) Solution de l'équation de Kohn – Sham **Error! Bookmark not defined.**

5- Les différents types d'approximation de la *Excρ*..... **Error! Bookmark not defined.**

5-1 Approximation de la densité locale (LSDA)..... **Error! Bookmark not defined.**

5-2 Approximation du gradient généralisé GGA **Error! Bookmark not defined.**

6- La méthode des ondes planes (APW)..... **Error! Bookmark not defined.**

7- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)... **Error! Bookmark not defined.**

8- Le code de simulation WIEN2K **Error! Bookmark not defined.**

9- Références : **Error! Bookmark not defined.**

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1. Introduction	Error! Bookmark not defined.
II.2. Détails de calculs.....	Error! Bookmark not defined.
II.2.1. Test de convergence.....	Error! Bookmark not defined.
II.3 Les propriétés structurales.....	Error! Bookmark not defined.
II.3.1) La structure Cristallin du composé Co_2AlB_2	Error! Bookmark not defined.
II.3.2) L'état fondamental du Co_2AlB_2	Error! Bookmark not defined.
II.3.3) Détermination des paramètres structuraux	Error! Bookmark not defined.
II.4 Les propriétés magnétiques	Error! Bookmark not defined.
II.4.1 L'origine du magnétisme	Error! Bookmark not defined.
II.4.2 Variation du moment magnétique sous l'effet de la pression	Error! Bookmark not defined.
not defined.	
II.5 Les propriétés électroniques.....	Error! Bookmark not defined.
II.5.1) La structure de bandes.....	Error! Bookmark not defined.
II.5.2) Densité d'états électronique	Error! Bookmark not defined.
II.6 Références	Error! Bookmark not defined.
Conclulsion générale	58

Liste Des Figures

Figure I 1	Organigramme de calcul auto-cohérent.	16
Figure I 2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	18
Figure I 3	L'organigramme des programmes du code Wien2k	23
Figure II 1	Test de convergence de l'énergie totale en fonction de $R_{MTK_{max}}$.	31
Figure II 2	Test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de k-points.	31
Figure II 3	Représentation de la structure cristalline en utilisant le programme de visualisation <i>3D VESTA</i> du Co_2AlB_2 .	33
Figure II 4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume.	36
Figure II 5	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et b/a (l'approximation GGA)	38
Figure II 6	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et b/a (l'approximation LSDA).	39
Figure II 7	L'origine du magnétisme au niveau d'électron.	42
Figure II 8	L'origine du magnétisme au niveau d'atome	43
Figure II 9	L'origine du magnétisme au niveau de la matière (les différents cas de l'interaction d'échange entre les moments magnétiques des atomes).	44
Figure II 10	Variation du moment magnétique total et partiel en fonction du volume	48
Figure II 11	La structure de bandes du composé Co_2AlB_2 obtenue par <i>GGA-PBE</i> .	50
Figure II 12	Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Co_2AlB_2	52
Figure II 13	La densité de charge du composé Co_2AlB_2 .	55

Liste Des Tableaux

Tableau I	1	Comparaison entre les deux méthodes Hartree-Fock et la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
Tableau II	1	Les sites atomiques Co_2AlB_2 dans les états magnétiques PM et FM par les deux approximation LSDA et GGA	34
Tableau II	2	Les paramètres du réseau à l'équilibre (a , b et c) en (Å), le volume et l'énergie de l'état d'équilibre le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion de composé Co_2AlB_2 calculés par les deux approximations GGA et LSDA.	41
Tableau II	3	Le moment magnétique total et partiel de Co_2AlB_2	47

Introduction

I. Introduction

Les composés des phases MAX sont parmi les matériaux qui ont des propriétés distinctives parce qu'ils combinent à la fois les caractéristiques des céramiques et des métaux telles que : des modules élastiques élevés, de bonnes propriétés mécaniques à haute température, une bonne résistance contre l'oxydation et à la corrosion, d'autre part, ils ont de bonnes conductivités thermique et électrique, déformable à température ambiante, facilement usinable, résistant aux chocs thermiques).

Toutes ces caractéristiques trouvées dans les phases MAX rendent ces composés prometteurs et largement utilisés, parce qu'il a été montré que ces composés peuvent remplacer le graphite comme matériau capable de résister à des températures élevées lors de chauffage. Ce type de composé a été nommé pour la première fois en 2000 par Barsoum[1]. Ces matériaux sont constitués de trois types d'atomes : le M est un métal de transition, le A est un atome d'un élément du groupe et le X est correspond au Carbon ou l'Azote. Tous ces atomes se cristallisent dans une structure hexagonale dont la formule chimique est $M_{n+1}AX_n$ ($n=1-3$).

De nombreuses recherches expérimentales ont révélé que les phases ternaires de borures MAB [2–9] ont des propriétés similaires aux phases MAX les plus connues, et pour cela, nous nous sommes dirigés dans notre étude vers l'exploration de certaines des propriétés de ces composés, en particulier le composé Co_2AlB_2 où le but de l'étude du composé était d'explorer ses propriétés électroniques, structurales et magnétiques dans son état le plus stable.

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales et théoriques qui concernent l'étude des caractéristiques du composé Co_2AlB_2 et parmi les méthodes théoriques qui se sont largement répandues dans l'étude du composé Co_2AlB_2 , on trouve celles qui dépendent des fondements de la mécanique quantique, où les équations sont souvent converties en algorithmes qui sont traités par des méthodes de simulation informatique.

La structure du mémoire s'organise en deux parties comme suit : Dans le premier chapitre nous présentons un rappel des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10–15], les équations de Kohn-Sham et les approximations permettant d'estimer le potentiel d'échange-corrélation à savoir celles de la densité locale (LDA) [16] et celles du gradient généralisé (GGA) [17]. Ainsi, nous présentons la méthode des ondes planes augmentées (APW) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [18–23]. Dans le deuxième chapitre nous exposons les résultats obtenus après calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Références

- [1] BARSOUM, M.W., The $MN+1AXN$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates, *Prog. Solid State Chem.* **28** 1–4 (2000) 201.
- [2] SURUCU, G., YILDIZ, B., ERKISI, A., WANG, X., SURUCU, O., The investigation of electronic, anisotropic elastic and lattice dynamical properties of MAB phase nanolaminated ternary borides: M_2AlB_2 ($M= Mn, Fe$ and Co) under spin effects, *J. Alloys Compd.* **838** (2020) 155436.
- [3] KÁDAS, K. et al., AlM_2B_2 ($M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni$): a group of nanolaminated materials, *J. Phys. Condens. Matter* **29** 15 (2017) 155402.
- [4] TELLE, R., MOMOZAWA, A., MUSIC, D., SCHNEIDER, J.M., Boride-based nanolaminates with MAX-phase-like behaviour, *J. Solid State Chem.* **179** 9 (2006) 2850.
- [5] ZHOU, Y., XIANG, H., DAI, F.-Z., FENG, Z., Electrical conductive and damage-tolerant nanolaminated MAB phases Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 and Cr_4AlB_6 , *Mater. Res. Lett.* **5** 6 (2017) 440.
- [6] NATU, V., KOTA, S.S., BARSOUM, M.W., X-ray photoelectron spectroscopy of the MAB phases, $MoAlB$, M_2AlB_2 ($M= Cr, Fe$), Cr_3AlB_4 and their binary monoborides, *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 2 (2020) 305.
- [7] MIAO, N. et al., Computational prediction of boron-based MAX phases and MXene derivatives, *Chem. Mater.* **32** 16 (2020) 6947.
- [8] KOTA, S. et al., Synthesis and characterization of an alumina forming nanolaminated boride: $MoAlB$, *Sci. Rep.* **6** 1 (2016) 1.
- [9] LU, J., KOTA, S., BARSOUM, M.W., HULTMAN, L., Atomic structure and lattice defects in nanolaminated ternary transition metal borides, *Mater. Res. Lett.* **5** 4 (2017) 235.
- [10] GÖRLING, A., Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem, *Phys. Rev. A* **59** 5 (1999) 3359.
- [11] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136** 3B (1964) B864.
- [12] NAGY, Á., Density functional. Theory and application to atoms and molecules, *Phys. Rep.* **298** 1 (1998) 1.
- [13] SUTCLIFFE, B.T., The Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory for Atoms, Molecules and the Solid State — A Forum Preview,

- Fundam. Electron Density Density Matrix Density Funct. Theory At. Mol. Solid State (2003) 3.
- [14] PARR, R.G., Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Horiz. Quantum Chem. (1980) 5.
- [15] WESOŁOWSKI, T.A., Hohenberg-Kohn-Sham Density Functional Theory, Chall. Adv. Comput. Chem. Phys. 153.
- [16] KOHN, W., SHAM, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. **140** 4A (1965) A1133.
- [17] PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. **77** 18 (1996) 3865.
- [18] SLATER, J.C., Damped electron waves in crystals, Phys. Rev. **51** 10 (1937) 840.
- [19] KOELLING, D.D., ARBMAN, G.O., Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, J. Phys. F Met. Phys. **5** 11 (1975) 2041.
- [20] ANDERSEN, O.K., Linear methods in band theory, Phys. Rev. B **12** 8 (1975) 3060.
- [21] HAMANN, D.R., Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. **42** 10 (1979) 662.
- [22] SINGH, D., KRAKAUER, H., H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, Phys. Rev. B **43** 2 (1991) 1441.
- [23] SJÖSTEDT, E., NORDSTRÖM, L., SINGH, D.J., An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun. **114** 1 (2000) 15.

CHAPITRE 01

1- L'équation de Schrödinger	6
2- Approximation de Born-Oppenheimer	7
3- Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF).....	8
4- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
4-1 Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
I. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
A-1) Premier théorème :.....	12
A-2) Deuxième théorème :.....	13
II. L'équation de Kohn – Sham	13
B-1) Solution de l'équation de Kohn – Sham	15
5- Les différents types d'approximation de la Excp	18
5-1 Approximation de la densité locale (LSDA)	18
5-2 Approximation du gradient généralisé GGA.....	19
6- La méthode des ondes planes (APW).....	19
7- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	21
8- Le code de simulation WIEN2K	22
9- Références :.....	25

1- L'équation de Schrödinger

En 1926, le physicien Erwin Schrödinger [1] a proposé dans le cadre de la théorie quantique, une équation aux dérivées partielles connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger, la résolution de cet équation permet de décrire l'état quantique instantané du système à travers sa fonction d'onde, qui comprend toutes les informations sur le système étudié [2–4]. L'expression de l'équation de Schrödinger est donnée par :

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$$

Où les deux vecteurs \vec{R}_I et \vec{r}_i sont les coordonnées des noyaux (I) et des électrons (i).

H : opérateur Hamiltonien non relativiste associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

E : énergie de l'état stationnaire.

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux.

Le système hamiltonien -constitué des noyaux et d'électrons- comprend l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, ainsi que les énergies d'interaction (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau), où l'expression de l'effet hamiltonien total du système est donnée par l'expression suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{e-N} + V_{N-N}$$

De sorte que $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 \rightarrow$ Terme d'énergie cinétique d'électrons .

$$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \vec{\nabla}_I^2 \rightarrow \text{Terme d'énergie cinétique du noyau.}$$

$$V_{N-N} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \rightarrow \text{Terme du potentiel d'interaction noyau - noyau.}$$

$$V_{e-N} = \sum_{I,j} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_j|} \rightarrow \text{Terme du potentiel d'interaction électron - noyau.}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \text{Terme du potentiel d'interaction électron-électron.}$$

$|R_\alpha - R_\beta|$ → La distance entre les deux noyaux α et β

$|r_i - R_\alpha|$ → La distance entre le noyau α et l'électron i

$|r_i - r_j|$ → La distance entre les deux électrons i et j .

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système contient un grand nombre d'électrons et de noyaux n'est pas facile en pratique, comme il n'est pas possible d'obtenir une solution exacte mais des solutions approximatives après introduire des simplifications et des approximations afin d'obtenir une solution approximative plus proche de la solution réelle.

2- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer[5] a été réalisée par les deux scientifiques Max Born et Robert Oppenheimer en 1927, et elle a permis de séparer le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons. Le noyau, malgré son mouvement, il reste très proche de son équilibre par rapport aux électrons, qui sont très rapides, et en conséquence, il est possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux par rapport à l'énergie cinétique des électrons et de considérer l'énergie d'interaction noyau-noyau comme une quantité constante ($V_{nn} = \text{Constante}$) [6,6,7].

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer on peut réécrire la fonction d'onde totale du système $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ sous la forme d'un produit d'une fonction électronique $\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ et d'une fonction nucléaire $\Psi_n(\vec{R}_I^0)$, ainsi, on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Alors la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$$

$$\begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \end{cases}$$

3- Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree-Fock [8,9] a été proposée pour modifier et corriger les défauts de l'approximation de Hartree. L'idée présentée par Hartree en 1928 [5-7] consiste à considérer tous les électrons comme des particules identiques où chaque électron se déplace indépendamment (sans interaction avec d'autres particules) dans un champ moyen créé par les autres particules et ceci est basé sur l'approximation de particules indépendantes [10,11].

Dans cette approximation, Hartree traite les interactions entre électrons comme des particules portant une charge sans tenir compte de l'état de spin, c'est-à-dire que les interactions qui se produisent entre elles sont juste des interactions de répulsion coulombienne, en négligeant à la fois les termes de corrélation et d'échange. De plus, la fonction d'onde n'a pas pris en compte le principe d'exclusion de Pauli (n'est pas « anti-symétrique »).

L'un des inconvénients de l'approximation de Hartree est qu'elle ne prend pas en compte le spin des électrons et le principe d'exclusion de Pauli [3,4]. Mais le point positif de cette approximation est sa simplification de l'équation de Schrödinger, où elle est passée du traitement d'un grand nombre d'électrons à l'étude d'un seul électron, de sorte que l'hamiltonien total H des électrons est la somme des hamiltoniens h_i de chaque électron « i », tandis que la fonction d'onde totale du système électronique représente à la forme d'un produit de fonctions d'onde individuelles de chaque électron, Enfin, l'énergie totale du système électronique est la somme des énergies individuelles des électrons. L'équation hamiltonienne pour un électron, selon l'approximation de Hartree, est donnée comme suit :

$$H = \sum_i h_i$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i$$

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i$$

En 1930, Fock [3,4,10,12–18] a rectifié et a apporté des modifications à la méthode de Hartree, où il remplaça les fonctions d'onde de l'électron par un déterminant de Slater [19], ce qui lui permit de prendre en compte l'effet d'échange que Hartree a négligé. De cette façon, l'interaction entre les électrons prend en compte l'interaction coulombienne entre la charge négative des électrons ainsi que l'effet d'échange, et ainsi les fonctions précédentes ont été remplacées par des fonctions antisymétriques, et donc Fock a introduit le terme de spin dans son traitement des interactions entre électrons et a remplacé la fonction d'onde du système électronique par un déterminant de Slater [19] exprimé par la formule :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_1(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \Psi_3(\vec{r}_1) & \Psi_3(\vec{r}_2) & \Psi_3(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_3(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \Psi_N(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est un facteur de normalisation.

4- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur l'idée de réécrire l'hamiltonien de l'électron en fonction de la densité électronique au lieu d'utiliser des fonctions d'onde. Cette théorie a connu un grand développement par les chercheurs avec leurs travaux théoriques notamment ; Dirac [20], Slater [21], Rothenburg et Kohn [22].

La première découverte de la théorie DFT était en 1927 dans les travaux de Thomas et de Fermi [23,24] où ils ont créé l'idée principale d'exprimer l'énergie totale d'un système électronique en fonction de la densité électronique en considérant le système électronique comme un gaz d'électrons homogène et régulier. L'idée faite par les deux scientifiques, Thomas et Fermi, a été réalisée par la partition continue de la région de Brillouin (sans tenir compte la corrélation entre

les électrons) afin d'atteindre des parties où la densité électronique est constante dans chaque partition. Les expressions de la densité d'un gaz électronique homogène et son énergie cinétique sont données, respectivement, par les deux formules :

$$\rho = \frac{1}{3 \pi^2} E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$E_c = \frac{3}{5} \left(\frac{h^2}{2m_e} \right) (3 \pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$$

Le tableau ci-dessus est fait par le docteur «S, Saad Essaoud » dans sa thèse de doctorat intitulée « Les composés à base de manganèse : investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques » dans laquelle il a présenté une explication et une comparaison entre la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité et les caractéristiques de chaque méthode [3].

Tableau I. 1: Comparaison entre les deux méthodes Hartree-Fock et la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La méthode HF	DFT
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Principe : Résoudre l'équation de Schrödinger en considérant les fonctions d'ondes comme variable de base. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Principe : Résoudre l'équation de Schrödinger en considérant la densité électronique comme variable de base.
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Basée sur la théorie du champ moyen. ✓ Permet de calculer les fonctions d'ondes et les énergies propres pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. ✓ Dépend du grand nombre de variables, ce qui rend l'équation très compliquée et prend beaucoup du temps. ✓ Les fonctions d'ondes qui sont les solutions obtenues de l'équation de Schrödinger n'ont pas de signification physique. ✓ Ne tient pas en compte les termes de corrélations. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Basée sur les deux théorèmes de Hohenberg–Sham et passe de l'équation de Schrödinger vers les équations de Kohn-Sham pour trouver la solution. ✓ Utilise la densité électronique qui a un sens physique. ✓ Permet de réduire le nombre de variable ce qui rend l'équation plus simple et plus rapide par rapport à la méthode HF. ✓ Permet de Traiter les termes de corrélations.

4-1.1 Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est d'écrire l'énergie totale d'un système contenant plusieurs électrons en interaction en fonction de la densité électronique, c'est-à-dire le calcul de l'énergie du système basé sur la densité électronique au lieu de sa fonction d'onde, où la densité électronique l'expression est donnée par la formule :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux axes principaux :

A) Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes présentées par Hohenberg et Cohen en 1964, [25–27] sont considérées comme la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ces deux théorèmes sont prouvés dans les articles [28–31].

A-1) Premier théorème :

L'énergie totale d'un système électronique est une fonctionnelle de la densité électronique pour un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ de sorte qu'il est possible de connaître toutes les propriétés du système lors de la détermination de la densité électronique.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\mathbf{r}^3$$

Où $F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ universelle indépendante du système et du potentiel extérieur $V(\vec{r})$ créée par les noyaux (d'attraction électrons-noyaux) [28] et elle représente les contributions de l'énergie cinétique et des interactions entre les électrons [3,28].

Le potentiel extérieur et la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ sont exprimés sous la forme :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$$

Où Z_A est la charge du noyau, r_{iA} est la distance entre le noyau A et l'électron i.

A-2) Deuxième théorème :

La deuxième théorie stipule que pour obtenir l'énergie totale de l'état de base du système électronique, il suffit de trouver la densité électronique correspondant qui rend la fonction de densité à sa valeur minimum.

$$E(\rho_0(\vec{r})) \leq E[\rho(\vec{r})]$$

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \lim_{\rho \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \sum_i V_{ext} + V_{ee} | \Psi \rangle$$

Pour obtenir la densité électronique correspondant de l'état fondamental, en appliquant le principe variationnel [32], qui exprime le différentiel de l'énergie totale en termes de densité électronique :

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V(r) = 0$$

Par conséquent, si la densité électronique qui minimise la fonctionnelle d'énergie est connue, on peut facilement déterminer la fonction d'onde et l'énergie exacte de l'état fondamental.

L'équation de Kohn – Sham

L'étude d'un système électronique d'électrons en mouvement et en interaction est difficile mathématiquement, parce que nous ne pouvons pas de décrire à la fois l'énergie cinétique et les interactions électron-électron en termes de la densité électronique.

Le début de la résolution de ce problème était en 1965 quand les deux scientifiques Cohn et Sham [33] ont proposé l'idée initiale de remplacer le système électronique réel par un système fictif dans lequel le comportement de l'électron est indépendant, non corrélé et sans interaction avec d'autres électrons et il affectait uniquement par le potentiel effectif (le potentiel de Cohn-Sham), qui inclut le potentiel extérieur résultant de l'effet des noyaux en plus le potentiel résultant de l'effet du reste des particules sur cet électron [3,34,35].

$$T_R = T_f + T_c$$

$$T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \varphi | T_s | \varphi \rangle$$

L'interaction V_{ee} entre électrons dans le système réel, elle s'écrit dans la relation suivante :

$$\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U_H + U_x + U_c$$

où les termes représentent :

U_H : l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons (potentiel de Hartree)

U_x : l'énergie d'échange entre électrons de même spin.

U_c : l'énergie de corrélation entre les électrons.

L'équation de Cohn-Sham pour un système électronique est donnée en fonction des termes de l'énergie cinétique de l'électron : énergie potentielle externe, interaction de Hartree et énergie d'échange-corrélation comme suit :

- ✓ L'énergie cinétique d'un électron dans un système ficti :

$$T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i$$

- Le potentiel extérieur généré par l'effet des noyaux (interaction noyau-électron) :

$$V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I^0 - \vec{r}|} dr$$

- Le potentiel de Hartree (interaction coulombienne électron-électron)

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'$$

- L'énergie de corrélation-échange, qui est la somme des termes de corrélation et d'échange, et elle n'a pas une expression mathématique exacte, mais elle est estimée par des approximations

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Et enfin, l'équation de Cohen-Sham s'écrit comme suit [36–38] :

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS}\varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

B-1) Solution de l'équation de Kohn – Sham

La résolution de l'équation de Cohn-Sham dépend de deux étapes de base :

- La première étape : déterminer tous les termes du potentiel effectif de Kuhn-Sham, c'est-à-dire il faut déterminer le potentiel d'échange-corrélation E_{xc} puisque ce terme n'a pas de formule mathématique mais il est estimé par des approximations.
- La deuxième étape : trouver les fonctions d'onde (orbites de Cohn-Sham), qui sont les solutions de l'équation de Cohn-Sham, qui sont données par la relation [3]:

$$\varphi_{KS}(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r})$$

Où $\varphi_i(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} sont les coefficients de développement.

$$\begin{aligned} \sum_j C_{ij} H_{KS}|\varphi_j\rangle &= \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \langle\varphi_k| \sum_j C_{ij} H_{KS}|\varphi_j\rangle &= \langle\varphi_k| \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \sum_j ((\varphi_k|H_{KS}|\varphi_j) - \varepsilon_{KS}\langle\varphi_k|\varphi_j\rangle)C_{ij} &= 0 \end{aligned}$$

Il reste de déterminer les coefficients C_{ij} . Par l'insertion d'une base développée dans l'équation de Kohn et Sham.

L'équation de Kohn-Sham est résolue selon une boucle itérative illustrée par la figure (1.D), où le processus est démarré en utilisant une densité initiale ρ_{in} pour la première itération, cette densité est utilisée pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, ensuite, On utilise une superposition

des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et on résout les équations pour les coefficients d'expansion afin d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham.

Après cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} , et on fait un test de convergence, si la densité ou l'énergie a beaucoup changé on retourne à la première étape après calculer la nouvelle densité de la manière suivante [3] :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \rho_{\text{out}}^i$$

Ainsi la procédure itérative peut être répétée jusqu'à ce que la condition de convergence soit réalisée [3].

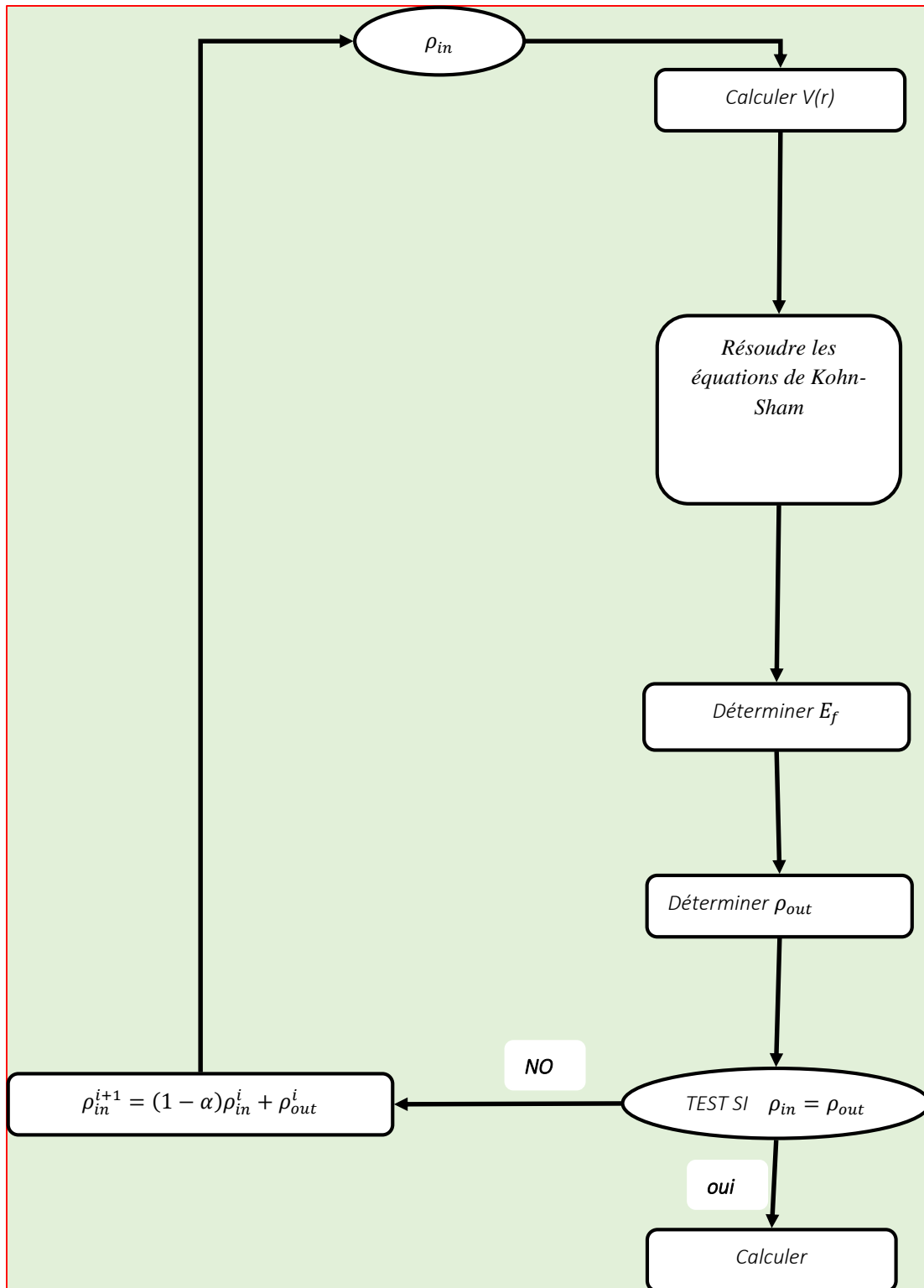


Figure I. 1 : organigramme de calcul auto-cohérent.

5- Les différents types d'approximation de la $E_{xc}[\rho]$

5-1 Approximation de la densité locale (LSDA)

Cette approximation a été utilisée pour estimer le terme analytique pour l'énergie de corrélation - l'échange entre électrons. Elle a été présentée par les deux scientifiques Cohen-Sham en 1964 [30], où l'expression de l'énergie de corrélation - échange et le potentiel en termes de la densité électronique sont donnés comme suit :

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

$$V_{xc} = \frac{dE_{XC}^{LSDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{XC}^{LSDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}}{d\rho}$$

En considérant le cas du spin (spin up or down), la densité électronique totale devient la somme des deux densités électroniques

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$$

L'équation de Cohen-Sham pour les deux spins sous la forme [3]:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{KS}}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{KS}}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \end{cases}$$

Le potentiel effectif pour les deux spins s'écrit sous la forme [3]:

$$\begin{cases} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{cases}$$

5-2 Approximation du gradient généralisé GGA

L'un des inconvénients de l'approximation LSDA est qu'elle considère que la densité électronique homogène dans tout l'espace cristallin avec une distribution uniforme, ce qui est incorrect, notamment dans les matériaux magnétiques, car les interactions entre électrons prennent en compte à la fois la charge et l'état de spin. L'approximation GGA est une nouvelle approximation qui donne une idée différente à la première méthode, où la fonctionnelle d'énergie totale du système électronique est écrite en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ [39] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$$

6- La méthode des ondes planes (APW)

Dans cette méthode, Slater [19] utilise l'approximation Muffin-Tin [40] de sorte qu'il a divisé l'espace cristallin en deux régions comme le montre la figure I.2. Dans cette approximation, il considère les atomes comme des sphères non chevauchantes avec rayons R_i , à l'intérieur des sphères on trouve les électrons du cœur qui sont près du noyau et bien attachés entre eux, ces électrons se comportent comme s'il était dans un atome isolé et ils sont décrits par des orbitales atomiques. L'espace qui reste entre les sphères (la région interstitielle) contient les électrons de valence qui sont plus loin du noyau et moins attachés et plus libres par rapport aux électrons de la première région.

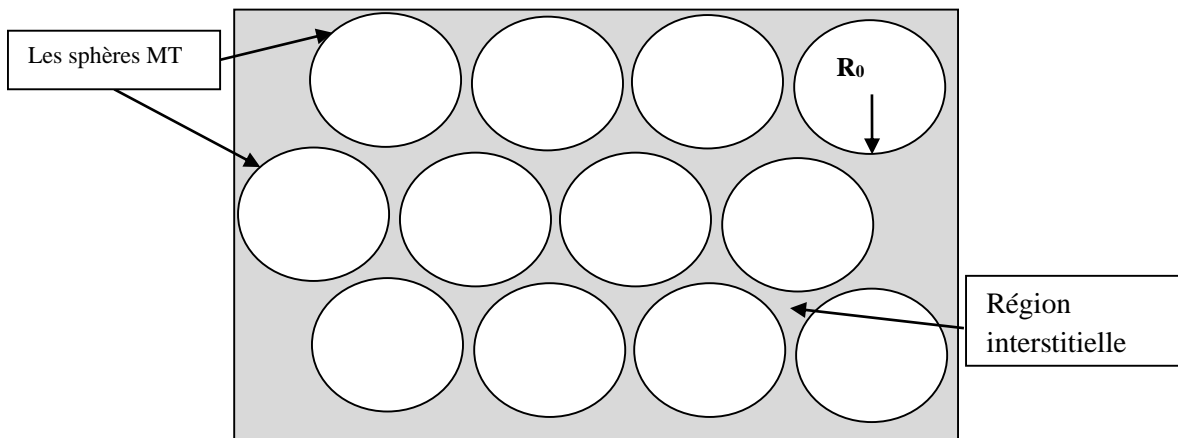


Figure I. 2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Selon l'approximation de Slater, les électrons du cœur situés à l'intérieur de sphère sont soumis au potentiel sphérique, par contre, dans la région interstitielle le potentiel est constant. Alors, le potentiel dans les deux régions est donné sous la forme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases}$$

De plus, les ondes qui décrivent le comportement des électrons à l'intérieur des sphères MT diffèrent de celles de la région interstitielle, elles sont décrites par des ondes planes dans la région interstitielle, tandis qu'à l'intérieur des sphères par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. Les deux différentes fonctions d'onde sont données par l'expression suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

Où Ω : Le volume de cellule

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

A_{lm} : Les coefficients du développement

U_l la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par [41]:

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

Où E_l : Un paramètre d'énergie.

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

L'inconvénient qui résulte de l'application de la méthode APW est qu'elle est très lente dans les calculs à cause de la fonction radiale U_l qui est commune, de plus, il est difficile de définir la fonction radiale pour chaque valeur d'énergie E_l , pour ces raisons, Anderson [42] à apporter des améliorations à la méthode APW [43] en utilisant le développement de Taylor pour écrire les fonctions radiales $U_l(r)$ sous la forme suivante :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \left. \frac{dU_l(r, E)}{dE} \right|_{E=E_l} + \mathcal{O}(E_l - E)^2$$

Où le terme $\mathcal{O}(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique.

Après plusieurs simplifications, il a obtenu l'expression de potentiel à l'intérieur et à l'extérieur des boules Muffin-Tin comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm}^m V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases}$$

Ainsi que les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères sont données en termes de fonctions radiales et leurs dérivées. Où les fonctions d'onde s'écrivent comme suit [44,45]:

$$\Phi_{\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

Tel que :

\vec{K} : représente le vecteur d'onde.

\vec{G} : est le vecteur du réseau réciproque.

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

On peut déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} , pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome en appliquant les conditions de continuité des fonctions de base au voisinage de la limite des sphères. Après certaines simplifications on trouve la formule de coefficient A_{lm} et B_{lm} sous les formes suivantes :

$$A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K + G) a_l(K + G)$$

$$B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K + G) b_l(K + G)$$

8- Le code de simulation WIEN2K

Avec le développement technologique, en particulier les langages de programmation, les chercheurs de l'institut de chimie des matériaux de Vienne ont pu concevoir le programme wien2k [31], qui est considéré comme l'un des programmes les plus importants utilisés pour étudier les propriétés des matériaux solides. Ce programme se compose de nombreux sous-programmes écrits en langage Fortran, ces derniers sont des algorithmes traduite les équations du système cristallin traitées selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui adoptent la méthode des ondes planes linéairement incrémentales de la latence complète FP-LAPW comme un moyen de calculer à des algorithmes afin d'étudier les propriétés des composés[10].

Les sous-programmes les plus importants et son rôle dans le programme Wien2k sont indiqués dans le diagramme présenté dans la Figure I.3 et sont organisés comme suit : [10]:

- ✓ **NN** : Ce sous-programme calcule les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique.
- ✓ **SGROUP** : détermine le groupe spatial du composé.

- ✓ **SYMMETRY** : est un programme qui détermine le nombre de symétrie et les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure.
- ✓ **LSTART** : calculer des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bandes.
- ✓ **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère}Z.B.
- ✓ **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

Après le dernier sous-programme ; on entre à une boucle des calculs SFC et par conséquent on va passer aux cinq étapes :

- ✓ **LAPW0 (POTENTIEL)** : utilise la densité d'électrons totale pour calculer le potentiel coulombien et d'échange (potentiel de Hartree-Fock). En plus de ça, il divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle.
- ✓ **LAPW1 (BANDES)** : calcul les valeurs propres et les fonctions d'ondes pour les électrons de valence à partir de la résolution de l'équation (III.1).
- ✓ **LAPW2 (RHO)** : calcul les densités d'électron de valence qu'ils obtiennent dans l'étape LAPW0.
- ✓ **LCORE** : calcule les valeurs propres et les fonctions d'ondes afin d'obtenir les densités des électrons du cœur.
- ✓ **MIXER** : calculer la nouvelle densité par le mixage

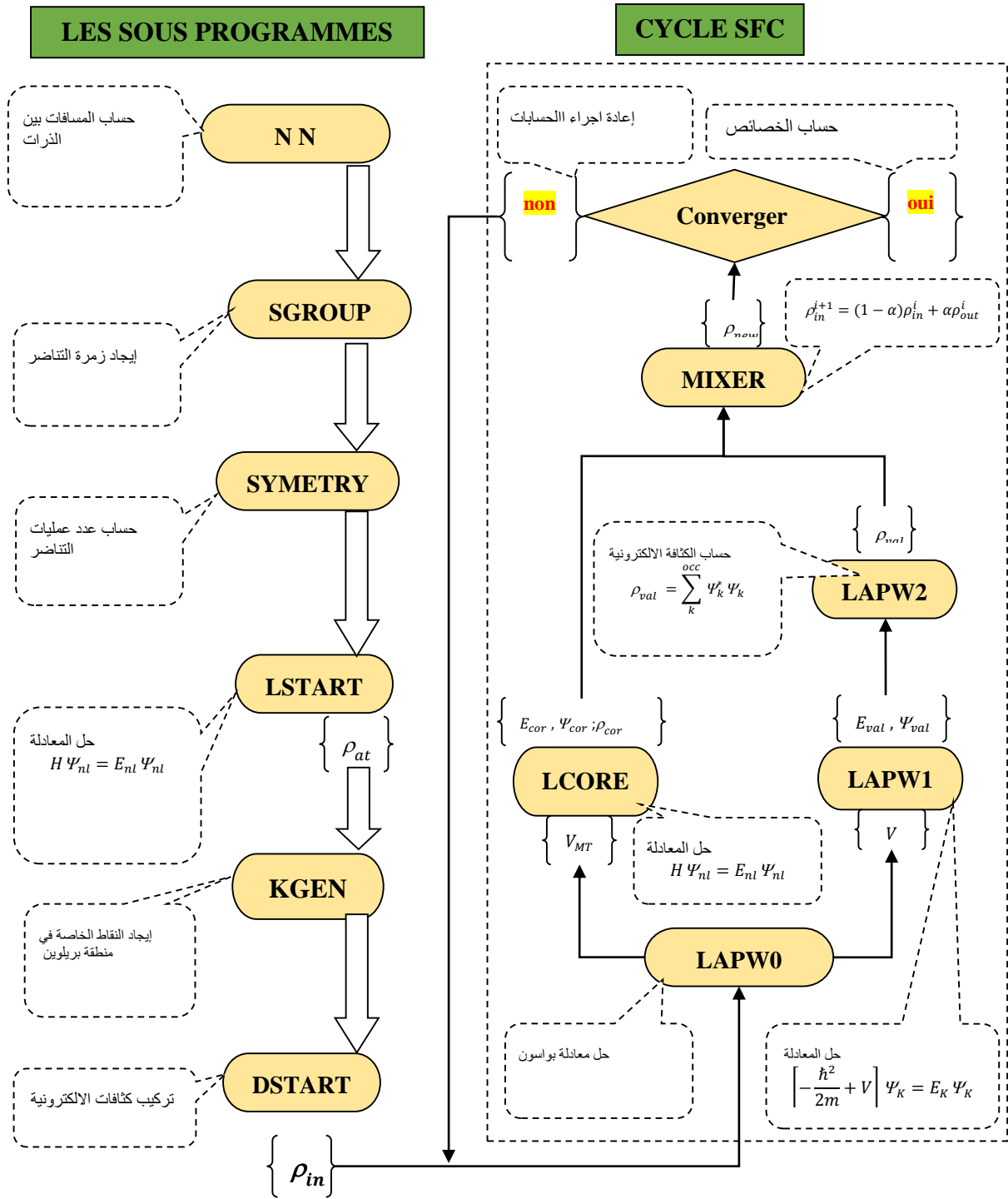


Figure I. 3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k [10].

9- Références :

- [1] E. SCHROEDINGER, Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), *Annalen Der Physik.* (1926). <https://ci.nii.ac.jp/naid/10022177951/en/>.
- [2] S.S. Essaoud, M. Imadalou, D.E. Medjadi, Microscopic Study of Correlations in Finite Fermionic Systems by Breaking the Axial Symmetry, *Int. J. Modern Theo. Physics.* 5 (2016) 8–21.
- [3] S. Saad Essaoud, *Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques*, 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [4] S. Saad Essaoud, *Etude microscopique des corrélations dans les systèmes fermioniques finis en brisant la symétrie axiale*, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19283.71203>.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Annalen Der Physik.* 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [6] J.-M. Combes, P. Duclos, R. Seiler, *The born-oppenheimer approximation*, in: *Rigorous Atomic and Molecular Physics*, Springer, 1981: pp. 185–213.
- [7] R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe, *Molecular structure and the born—Oppenheimer approximation*, *Chemical Physics Letters.* 45 (1977) 393–398.
- [8] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, *Сборник Статей к Мультимедийному Электронному Учебно-Методическому Комплексу По Дисциплине «физика Атома и Атомных Явлений»/Отв. Ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический Факультет.* (1928).
- [9] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part IV. Further results relating to terms of the optical spectrum*, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1929: pp. 310–314.
- [10] G. Shadmon, I. Kelson, *Multi-determinantal hartree-fock theory*, *Nuclear Physics A.* 241 (1975) 407–428. [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(75\)90395-4](https://doi.org/10.1016/0375-9474(75)90395-4).
- [11] J.F. Berger, *Approches de champ moyen et au-delà*, (1991).

- [12] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Zeitschrift Für Physik. 62 (1930) 795–805.
- [13] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Physical Review. 81 (1951) 385.
- [14] C.F. Fischer, Hartree–Fock method for atoms. A numerical approach, (1977).
- [15] J.G. Valatin, Generalized hartree-fock method, Physical Review. 122 (1961) 1012.
- [16] I. Mayer, The spin-projected extended Hartree-Fock method, in: Advances in Quantum Chemistry, Elsevier, 1980: pp. 189–262.
- [17] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V.R. Saunders, The Periodic Hartree-Fock Method and Its Implementation in the Crystal Code, Physica Status Solidi (b). 217 (2000) 63–88.
- [18] R. Sure, S. Grimme, Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems, Journal of Computational Chemistry. 34 (2013) 1672–1685.
- [19] J.C. Slater, Damped Electron Waves in Crystals, Physical Review. 51 (1937) 840–846.
<https://doi.org/10.1103/physrev.51.840>.
- [20] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 26 (1930) 376–385.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [21] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 (1951) 385–390.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review. 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [23] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 23 (1927) 542.
<https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.
- [24] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Zeitschrift Für Physik. 48 (1928) 73–79.

- [25] A. Görling, Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem, *Physical Review A*. 59 (1999) 3359.
- [26] T.L. Gilbert, Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials, *Physical Review B*. 12 (1975) 2111.
- [27] J. Riess, W. Münch, The theorem of Hohenberg and Kohn for subdomains of a quantum system, *Theoretica Chimica Acta*. 58 (1981) 295–300.
- [28] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, (1990).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5>.
- [29] V.N. Staroverov, *Density-Functional Approximations for Exchange and Correlation, A Matter of Density*. (2012) 125–156. <https://doi.org/10.1002/9781118431740.ch6>.
- [30] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*. 140 (1965) A1133–A1138.
<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [31] A.K. Theophilou, The energy density functional formalism for excited states, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 12 (1979) 5419–5430. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/24/013>.
- [32] R.M. Dreizler, Providência, *Density Functional Methods In Physics*, (1985).
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0818-9>.
- [33] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*. 140 (1965) A1133.
- [34] R. Stowasser, R. Hoffmann, What do the Kohn- Sham orbitals and eigenvalues mean?, *Journal of the American Chemical Society*. 121 (1999) 3414–3420.
- [35] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J.A. Majewski, M. Levy, Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem, *Physical Review B*. 53 (1996) 3764.
- [36] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A. Marques, *A primer in density functional theory*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [37] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry, *Reviews in Computational Chemistry*. 15 (2000) 1–86.

- [38] J.A. Pople, P.M. Gill, B.G. Johnson, Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set, *Chemical Physics Letters*. 199 (1992) 557–560.
- [39] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters*. 45 (1980) 566–569. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>.
- [40] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Physical Review B*. 62 (2000) R16219.
- [41] D D Koelling and G O Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics*. 5 (1975) 2041.
- [42] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B*. 12 (1975) 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.
- [43] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Improving the efficiency of FP-LAPW calculations, *Computer Physics Communications*. 126 (2000) 294–309.
- [44] D.R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Physical Review Letters*. 42 (1979) 662–665. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.42.662>.
- [45] M. Weinert, Solution of Poisson’s equation: Beyond Ewald-type methods, *Journal of Mathematical Physics*. 22 (1981) 2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.524800>.

CHAPITRE 02

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1 Introduction	29
II.2 Détails de calculs.....	29
II.2.1 Test de convergence	30
II.3 Les propriétés structurales.....	32
II.3.1 La structure Cristallin du composé Co_2AlB_2	33
II.3.2 L'état fondamental du Co_2AlB_2	35
II.3.3 Détermination des paramètres structuraux	38
II.4 Les propriétés magnétiques	42
II.4.1 L'origine du magnétisme	42
II.4.2 Variation du moment magnétique sous l'effet de la pression	48
II.5 Les propriétés électroniques.....	50
II.5.1 La structure de bandes	50
II.5.2 Densité d'états électronique.....	51
II.6 Références	57

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons appliqué tout ce qu'on a été pris comme partie théorique dans le premier chapitre sur un système cristallin du composé Co_2AlB_2 , et nous avons étudié les propriétés structurales du composé Co_2AlB_2 dans les deux états magnétiques (paramagnétique et ferromagnétique) afin de préciser la phase magnétique la plus stable parmi les deux états magnétiques, puis nous avons calculé les trois paramètres de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée et de l'énergie de cohésion, ensuite, nous avons déterminé le comportement électronique de ce composé dans le point d'équilibre en utilisant la structures de bandes et la densité d'états totale et partielles dans les deux directions de spin « up » et « down ». Enfin nous avons calculé le moment magnétique total qui il est la somme des moments magnétiques des atomes et le moment magnétique de la région interstitielle, et à partir de la valeur du moment magnétique total, nous pouvons identifier la nature magnétique du composé Co_2AlB_2 (diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique... etc.).

II.2) Détails de calculs

Les résultats obtenus dans ce travail ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW [1–6] incorporée dans le code Wien2K [7]. Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de densité locale LSDA [8] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [9] dans les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Notons que l'approximation LSDA donne des résultats relativement éloignés aux résultats expérimentaux.

Basant sur l'approximation de Muffin-Tin [10], l'espace est divisé en deux régions : à l'intérieur les sphères de muffin-tin (MT) et la région interstitielle entre elles. Les rayons des sphères de Muffin-tin de chaque atome sont : 2.20, 2.10 et 1.8 Bohr pour les atomes Co, Al et B respectivement.

Nous indiquons que le critère et la condition de convergence de l'énergie totale dans tous les calculs effectués, est égal à 10^{-4} Ry et nous prenons la valeur -6 eV comme énergie pour séparer les états de valences des états de cœur. La configuration électronique des trois atomes qui forment le composé Co_2AlB_2 est donnée :



II.2.1 Test de convergence

La valeur optimale du paramètre de coupure $R_{\text{MT.K}_{\text{max}}}$ a été choisie de la manière suivante : Nous avons calculé l'énergie totale de la cellule cristalline pour des valeurs différentes de $R_{\text{MT.K}_{\text{max}}}$ (entre 5 et 9,5), puis nous traçons la courbe de la variation d'énergie totale en fonction de $R_{\text{MT.K}_{\text{max}}}$ comme indiqué dans la figure (II.1). À travers cette figure, nous remarquons que l'énergie totale du composé Co_2AlB_2 diminue rapidement avec l'augmentation de la valeur du paramètre $R_{\text{MT.K}_{\text{max}}}$ puis elle converge vers une valeur minimale à partir de la valeur 8,5.

De même façon, nous avons testé la convergence afin de déterminer le nombre optimal de K_{point} pour des points entre 100 et 1400 avec un pas de 200. La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de K_{points} est présentée sur la figure II.1. Où il apparaît à partir de la figure II.1 que l'énergie totale commence à converger à partir d'une valeur de point égale à 800 et que l'énergie totale devient quasi constante.

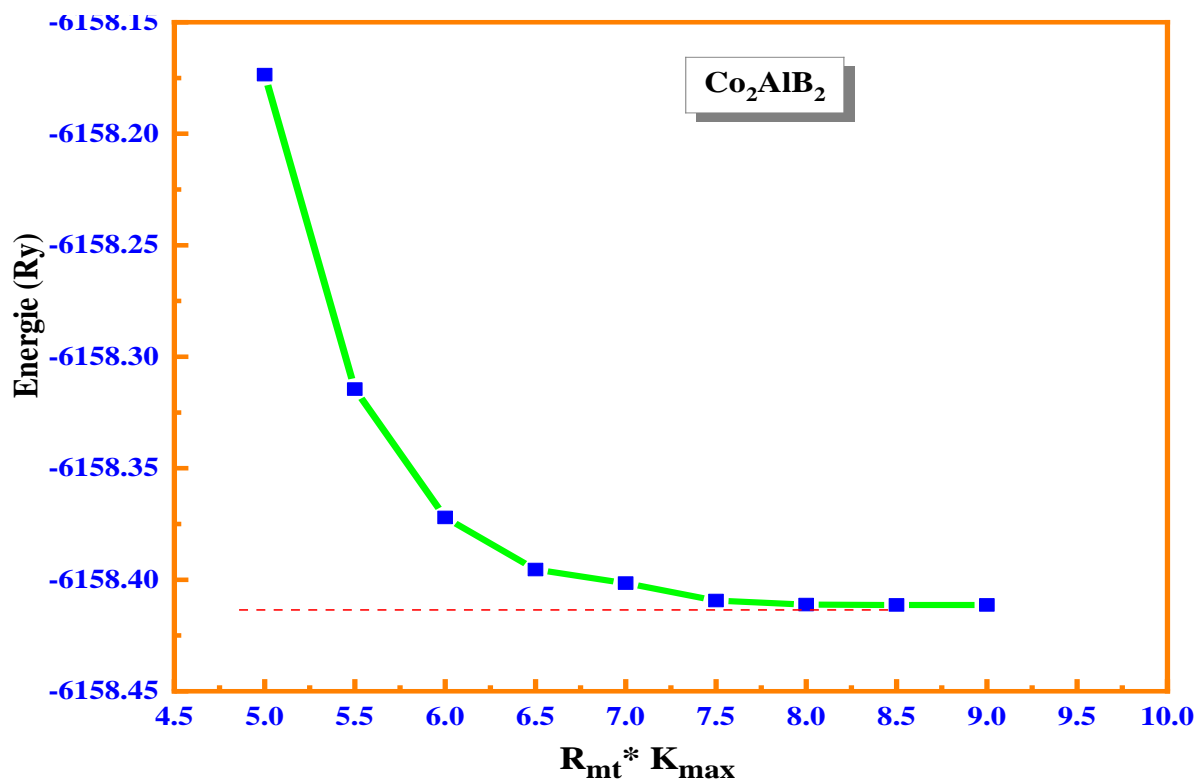


Figure II.1 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$.

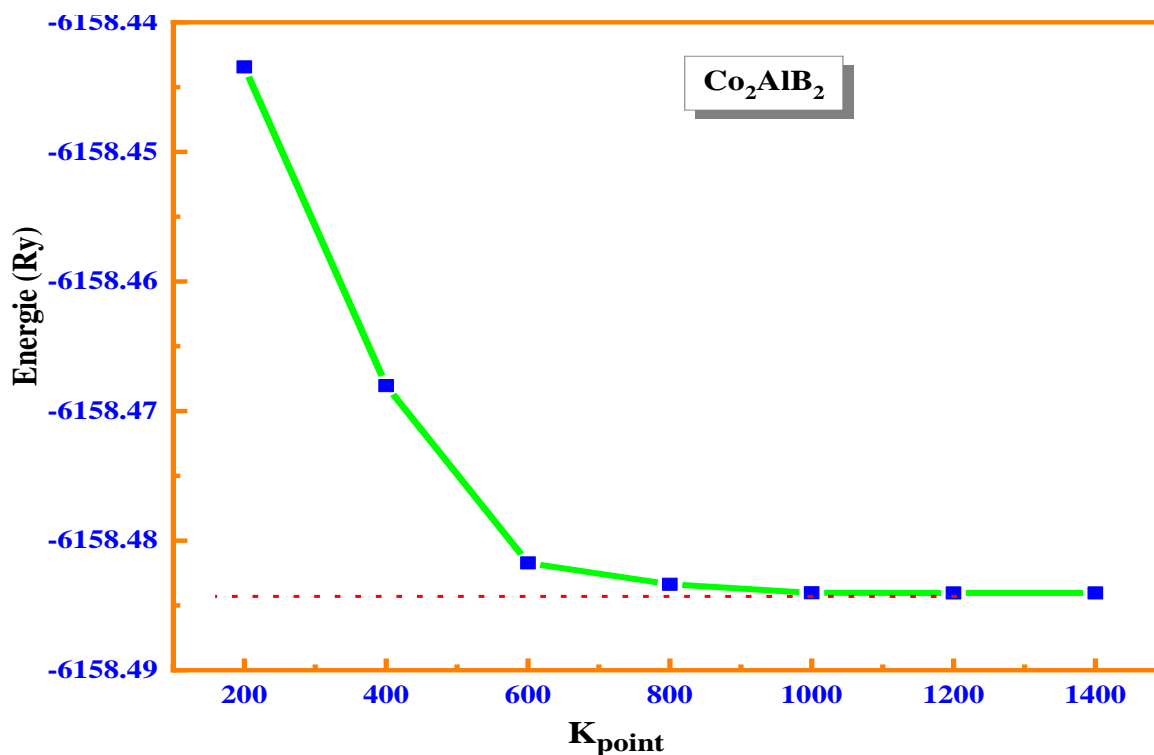


Figure II.2 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de k- points.

II.3 Les propriétés structurales

Dans cette partie, nous avons calculé les propriétés structurales du composé Co_2AlB_2 à l'état fondamental dans les deux arrangements magnétiques (ferromagnétique et paramagnétique) et nous estimons chacune des paramètres du réseau (a, b et c), les positions atomiques optimales, le module de compressibilité B et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion. Ce processus a été réalisé en suivant les trois étapes suivantes :

- 1- Déterminer les positions atomiques en utilisant le schéma de minimisation de l'énergie totale et de la force à l'aide de la méthode de Broyden [11].
- 2- Déterminer le volume d'équilibre qui correspond à l'état le plus stable ou nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différents volumes de la maille, ensuite en ajustant l'énergie totale de notre cristal en fonction du paramètre de volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [12].

- 3- Optimiser les deux rapports b/a et c/a avec un volume fixe afin de déterminer les trois paramètres du réseau a , b et c .

II.3.1 La structure Cristallin du composé Co_2AlB_2

La structure cristalline du composé Co_2AlB_2 est dessinée dans la figure II.3 à l'aide de programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [13–16]. Le composé Co_2AlB_2 se cristallise dans la structure orthorhombique, avec un groupe d'espace Cmmm (numéro 65) décrite par $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ou la maille unitaire contient cinq atomes et les constantes de réseau expérimentales sont : $a = 2.965\text{\AA}$, $b = 11.330\text{\AA}$ et $c = 2.683$. Dans cette structure (orthorhombique) les deux atomes de Co peuvent occuper les positions **4i** de Wyckoff (0, 0.146, 0), les deux atomes de B sont situés en **4j** (0, 0,293, 0,5) et les atomes de Al sont placés en **2c** (0,5, 0, 0,5) [17].

Avant d'effectuer les calculs, nous avons tout d'abord déterminé les positions atomiques les plus appropriées des atomes du composé Co_2AlB_2 dans les deux phases magnétiques ferromagnétiques (FM) et non magnétique (PM), et cela se fait en utilisant la méthode de Broyden [11]. Les sites des atomes relaxés de cobalt, Aluminium et le bore dans la phase orthorhombique dans les deux états magnétiques sont présentés dans le Tableau II.1 et les résultats obtenus sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [17,18]. Selon les valeurs des positions atomiques obtenues nous pouvons constater l'approximation GGA dans l'état ferromagnétique donne des résultats en accord avec les autres résultats théoriques.

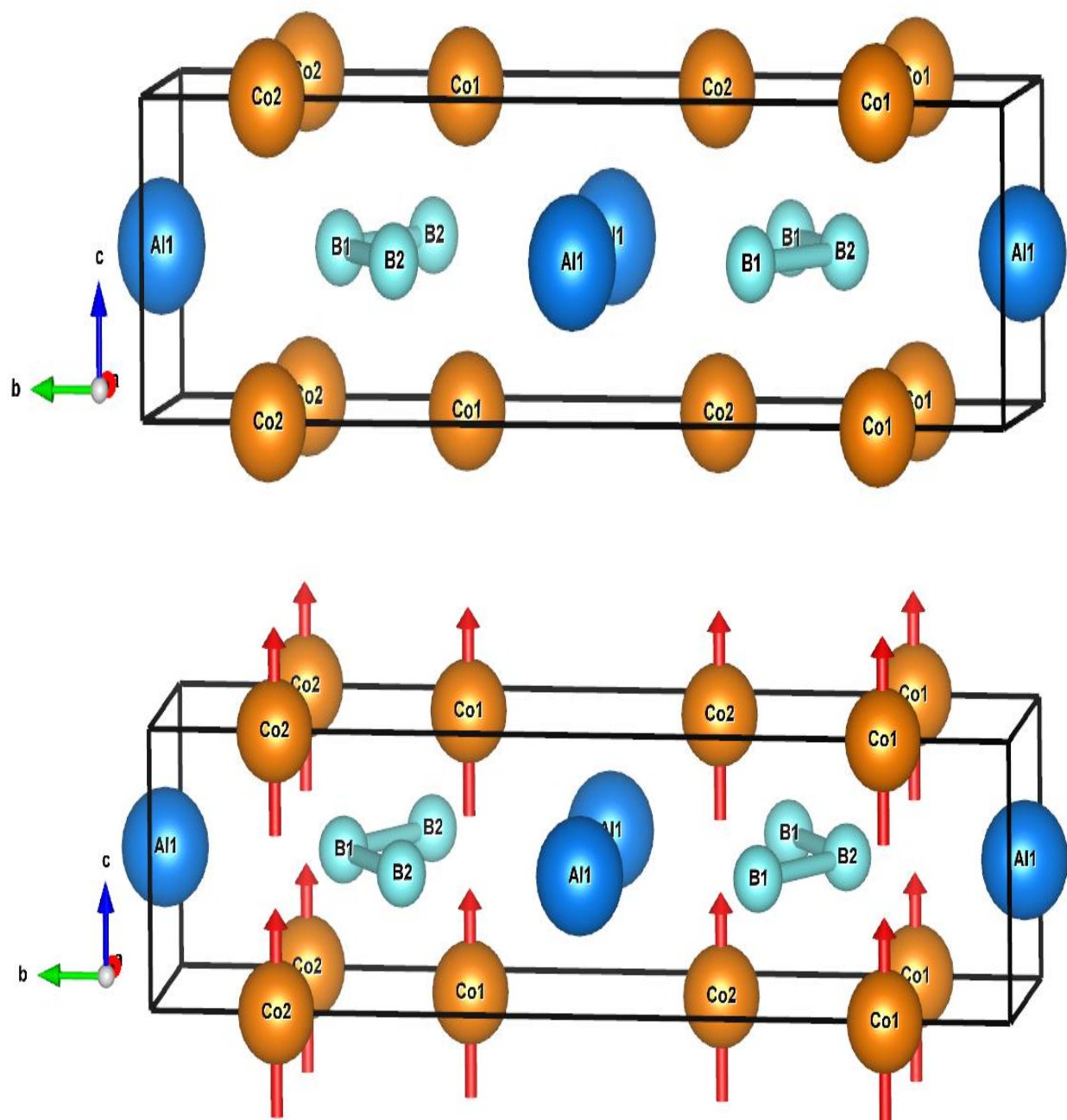


Figure II.3: Représentation de la structure cristalline en utilisant le programme de visualisation *3D VESTA* du Co_2AlB_2 .

Tableau II.1 : Les sites atomiques Co_2AlB_2 dans les états magnétiques PM et FM par les deux approximations LSDA et GGA.

Les atomes	GGA		Autres travaux
	Ferromagnétique	Paramagnétique	
<i>Co</i>	GGA	(0 ; 0.1460 ; 0) (0 ; 0.8540 ; 0)	(0.0 ; 0.146 ; 0.0) [17]
	LSDA	(0 ; 0.1484 ; 0) (0 ; 0.8515 ; 0)	
<i>Al</i>	GGA	(0.5 ; 0 ; 0.5)	(0.5 ; 0 ; 0.5) [17]
	LSDA	(0.5 ; 0 ; 0.5)	
<i>B</i>	GGA	(0.0 ; 0.2926 ; 0.5) (0.0 ; 0.7073 ; 0.5)	(0.0 ; 0.293 ; 0.5) [17]
	LSDA	(0.0 ; 0.2926 ; 0.5) (0.0 ; 0.7073 ; 0.5)	

II.3.2 L'état fondamental du Co_2AlB_2

Après avoir déterminé les positions atomiques de chaque atome composante le composé Co_2AlB_2 par les deux approximations LSDA et GGA et dans les deux états magnétiques (ferromagnétique et paramagnétique) nous déterminons la phase magnétique la plus stable parmi les deux cas PM et FM. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

- 1- Pour chaque État magnétique, nous calculons l'énergie totale des cinq volumes différents de la maille unitaire, puis nous traçons la courbe volume-énergie en ajustant la courbe Energie-Volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [12] suivante :

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

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume d'équilibre, et le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de compressibilité est donné par :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Le volume de l'état fondamental est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

- 2- Nous dessinons la courbe de variation « énergie-volume » des deux états magnétiques dans la même figure et en déterminant l'état magnétique le plus stable qui correspond à l'énergie totale la plus basse.
- 3- Enfin, nous calculons les constants du réseau cristallin, après avoir examiné la variation des deux rapports c/a et b/a en fonction de l'énergie.

Alors Nous avons étudié la stabilité magnétique dans les deux configurations ferromagnétique (FM) et paramagnétique (PM) pour le composé Co_2AlB_2 afin d'obtenir la configuration magnétique la plus stable. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux arrangements magnétiques sont présentées dans la Figure II. 4.

Cette figure montre que l'état ferromagnétique présenté en couleur verte à une énergie plus basse par rapport à l'état non magnétique en utilisant les deux approximations LSDA et GGA et donc ce composé dans son état d'équilibre a un comportement magnétique du type Ferromagnétique.

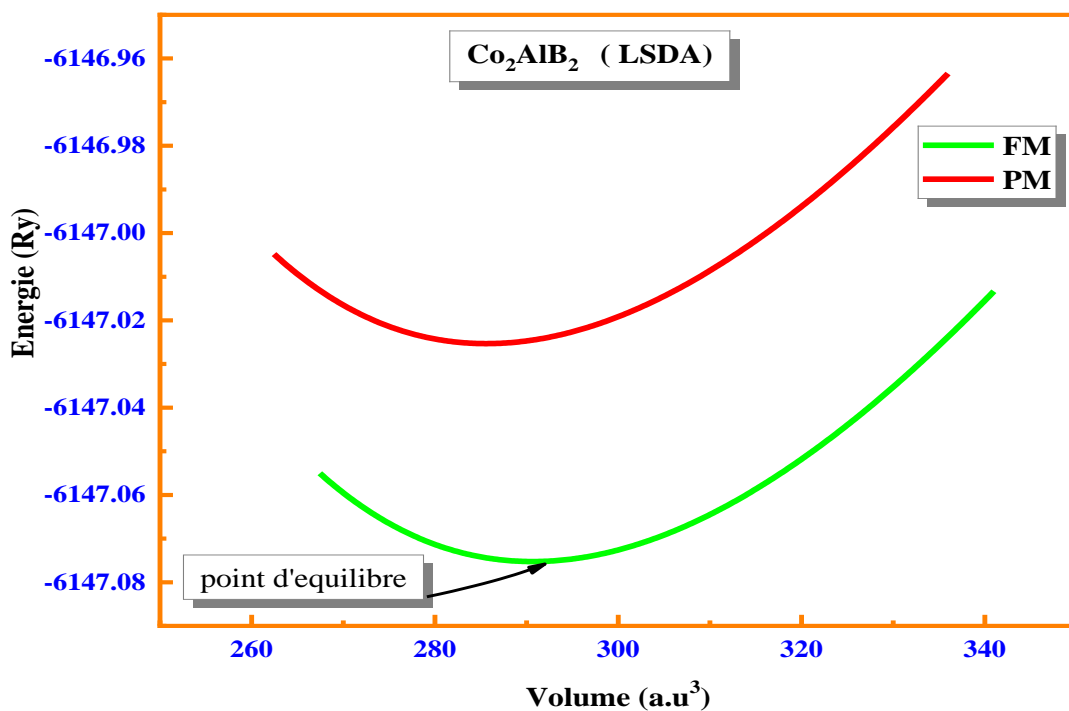
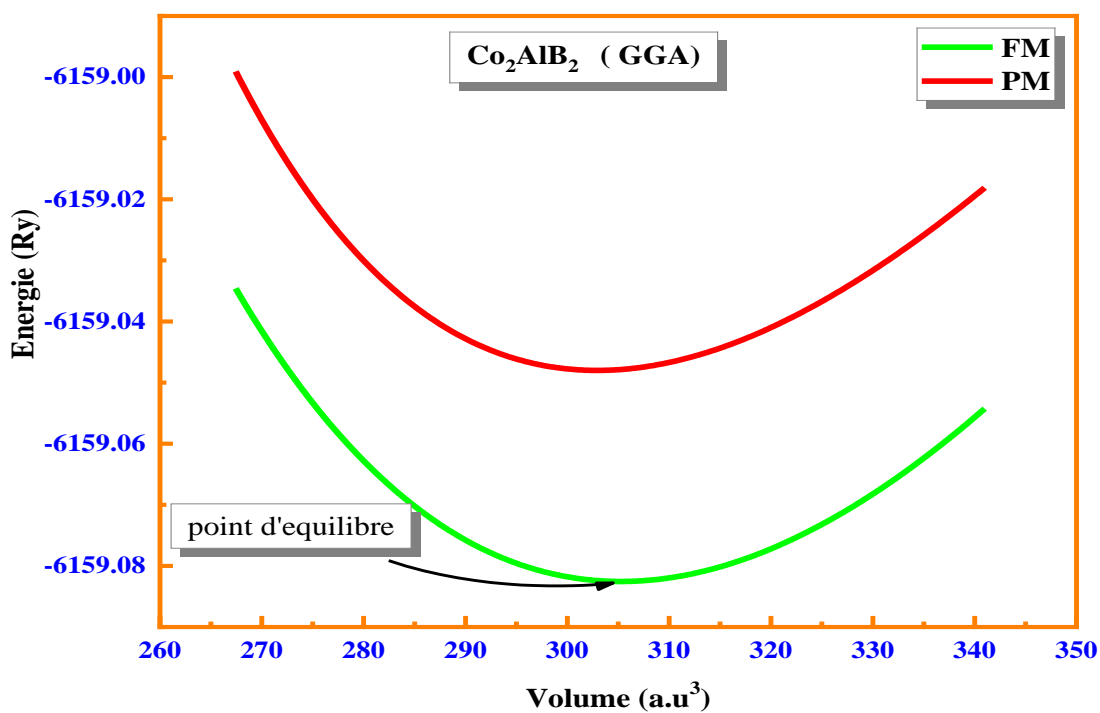


Figure II.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

II.3.3 Détermination des paramètres structuraux

Après avoir déterminé la taille de la maille unitaire correspondante à l'état fondamental, on peut l'utiliser pour calculer les trois paramètres du réseau cristallin (a , b et c) à partir des relations suivantes :

$$V = a \times b \times c$$

$$V = a^3 \times \left(\frac{b}{a}\right) \times \left(\frac{c}{a}\right)$$

En utilisant les deux rapports expérimentaux $\left(\frac{b}{a}\right)_{exp}$ et $\left(\frac{c}{a}\right)_{exp}$ pour trouver la valeur du paramètre du réseau « a »

$$a = \sqrt[3]{\frac{V}{\left(\frac{b}{a}\right)_{exp} \times \left(\frac{c}{a}\right)_{exp}}}$$

Après cela, nous avons calculé les deux rapports « b/a » et « c/a » où la variation d'énergie totale en fonction de ces deux rapports est présentée dans les figures II.5-6.

Les trois paramètres du réseau à l'équilibre (a , b et c), le volume et l'énergie de l'état d'équilibre le module de compressibilité B et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion calculés à l'aide de l'approximation LSDA et GGA sont regroupés dans le Tableau II.2.

Pour les trois paramètres du réseau à l'équilibre (a , b et c), nous constatons que les résultats obtenus par l'approximation GGA sont en très bonne accordance avec celles des autres travaux expérimentaux et théoriques.

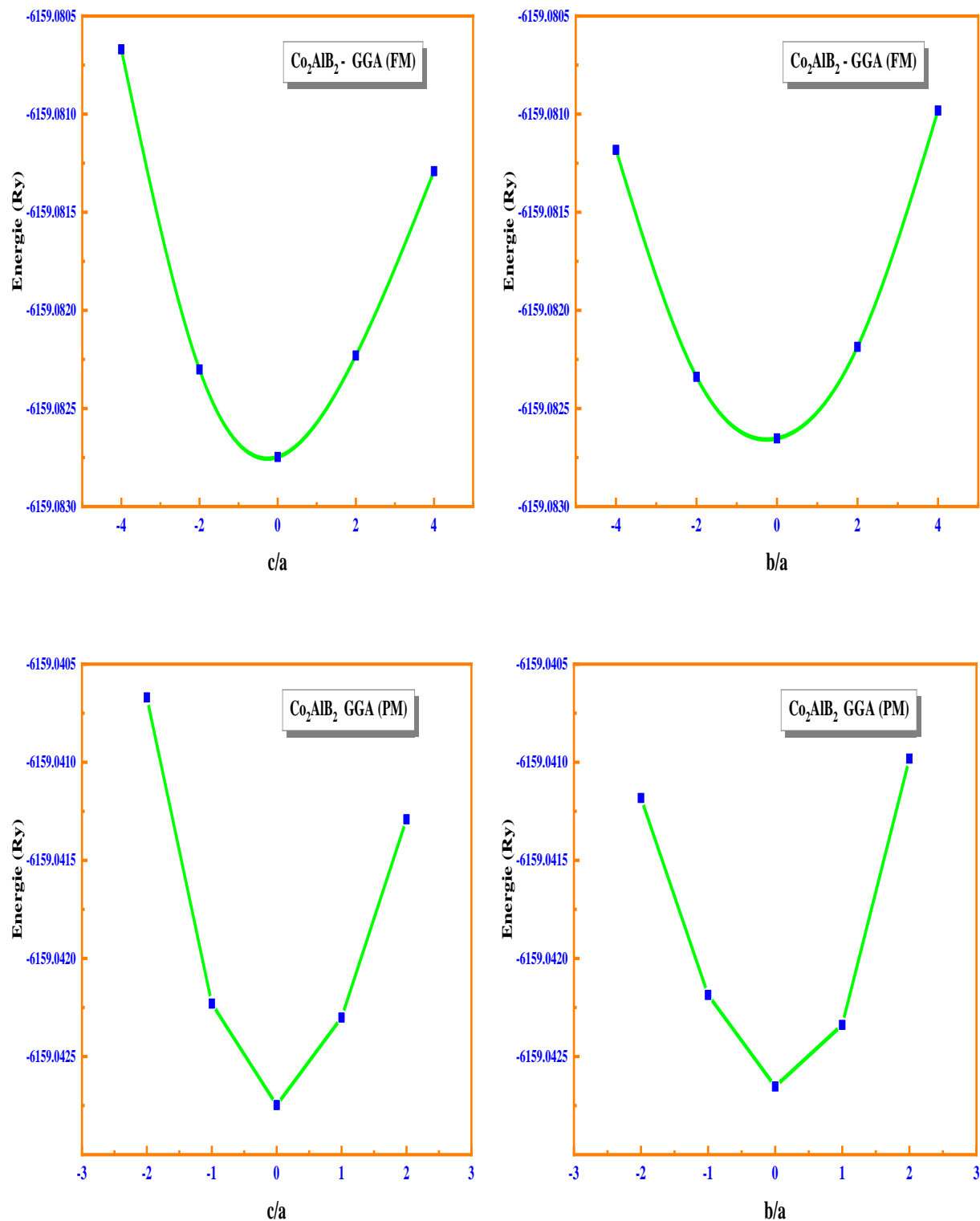


Figure II.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et b/a (l'approximation GGA).

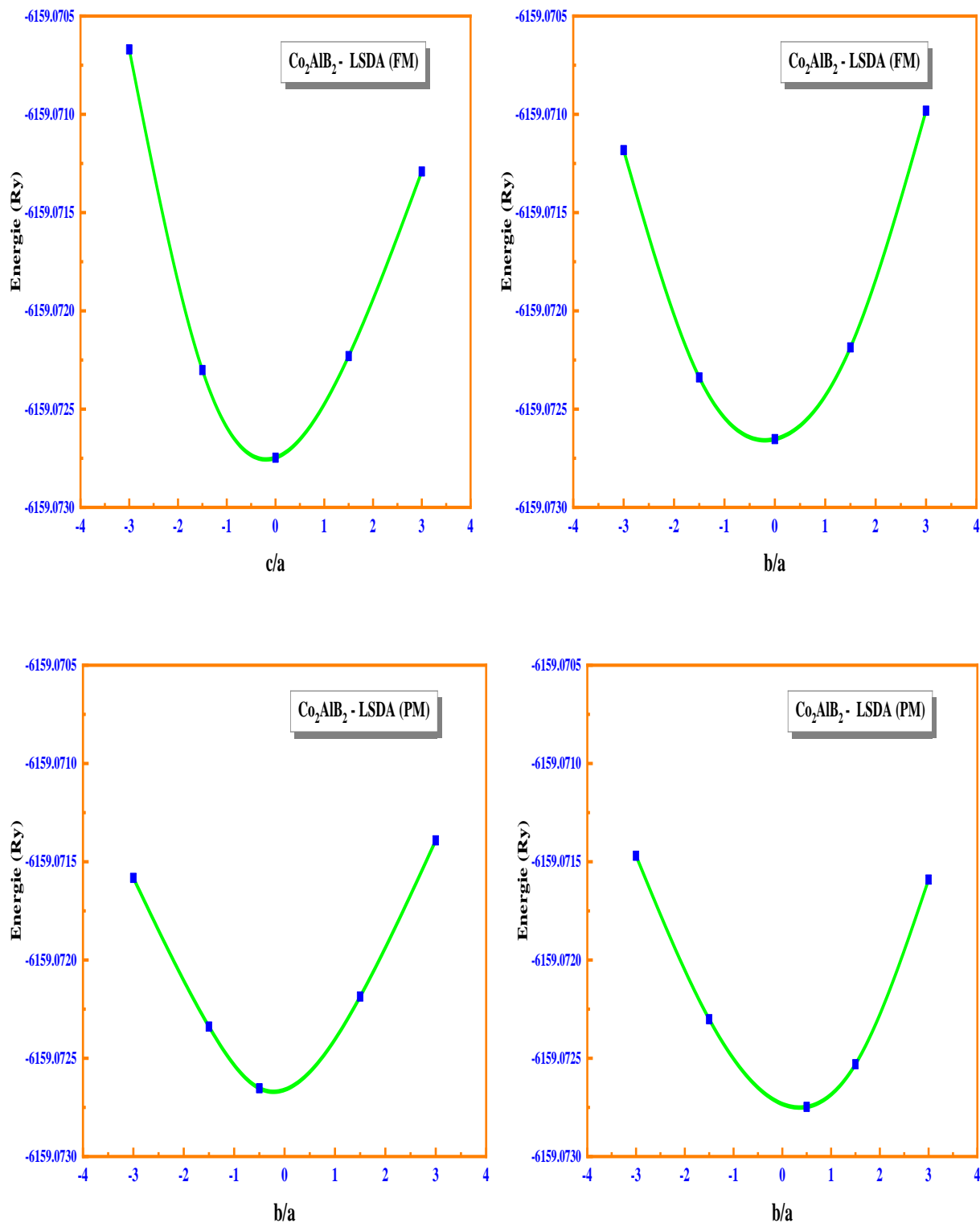


Figure II.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a et b/a (l'approximation LSDA).

Le module de compressibilité est un facteur utilisé pour prédire la stabilité relative de la structure cristalline tandis que l'énergie de cohésion décrit l'énergie nécessaire pour séparer un solide en ses différents constituants libres et on peut la considérer comme la quantité d'énergie dégagée lorsqu'un solide cristallin est décomposé en ses composants [19–22]. L'énergie de cohésion dépend de la nature et le nombre de liaisons qui forment la matière, les forces et les interactions entre les atomes.

Les trois forces sont responsables de la cohésion dans les solides cristallins :

1. Force de Coulomb : présente la contribution majeure à la cohésion d'un solide est la force d'attraction entre les électrons et les noyaux.
2. Force magnétique : une contribution faible à la cohésion.
3. Force gravitationnelle : sa contribution à la cohésion est négligeable.

En ce qui concerne l'énergie de cohésion de la molécule, elle a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E_{cohésion} = \frac{(2 \times E_{atom}^{Co} + E_{atom}^{Al} + 2 \times E_{atom}^B) - E_{tot}^{Co_2AlB_2}}{N_{Co} + N_{Al} + N_B}$$

Où $E_{tot}^{Co_2AlB_2}$ est l'énergie totale à l'équilibre. E_{atom}^{Co} , E_{atom}^{Al} et E_{atom}^B sont les énergies atomiques des atomes de Co, Al et B respectivement. N_{Co} , N_{Al} et N_B sont les nombres d'atomes dans la maille unitaire du composé Co_2AlB_2 .

Selon les valeurs de l'énergie de cohésion et le module de compressibilité obtenus en utilisant deux approximations, On peut dire que ce composé a une bonne rigidité, c'est-à-dire qu'il résiste à la déformation contre la compression. On peut également remarquer que ce composé a une plus grande énergie de cohésion à l'état ferromagnétique qu'à l'état paramagnétique, ce qui confirme sa stabilité à l'état ferromagnétique.

Tableau II.2 : Les paramètres du réseau à l'équilibre (a , b et c) en (Å), le volume et l'énergie de l'état d'équilibre le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion de composé Co_2AlB_2 calculés par les deux approximations GGA et LSDA.

	L'approximation GGA		
	FM	PM	Autres travaux
V_0 (a.u. ³)	305.2676	302.9295	
E_0 (Ry)	-6159.082544	-6159.048003	
a (Å)	2.96610	2.95851	2.964[17] 2.965 [18]
b (Å)	2.68398	2.68302	11.32[17] 11.33 [18]
c (Å)	11.32210	11.29903	2.688[17] 2.683[18]
β (GPa)	239.1709	246.4434	
B' (GPa)	4.0755	4.7660	
E_{coh} (eV/atom)	5.933	5.839	
L'approximation LSDA			
V_0 (a.u. ³)	290.6587	290.6065	
E_0 (Ry)	-6147.075260	-6147.075325	
a (Å)	2.91801	2.91784	
b (Å)	2.63754	2.63155	
c (Å)	11.13561	11.15828	
β (GPa)	275.5921	278.5079	
B' (GPa)	4.3590	4.6332	
E_{coh} (eV/atom)	6.843	6.843	

II.4 Les propriétés magnétiques

II.4.1 L'origine du magnétisme

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé, et avant cela nous rappellerons l'origine du magnétisme dans les matériaux [19–24], et ceci à trois niveaux :

1- **Au niveau d'électron** [19–24] : chaque charge électrique est en mouvement, elle génère un champ magnétique, et puisque l'électron est une particule en mouvement autour de lui-même et autour du noyau, ces deux mouvements vont générer deux moments magnétiques :

- Un moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$ où g est le paramètre de Landé et \hbar la constante de Planck.
- Un moment magnétique orbital $\vec{\mu}_{sl} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I}$ où μ_B est le magnéton de Bohr.

Origine du *Magnétisme*

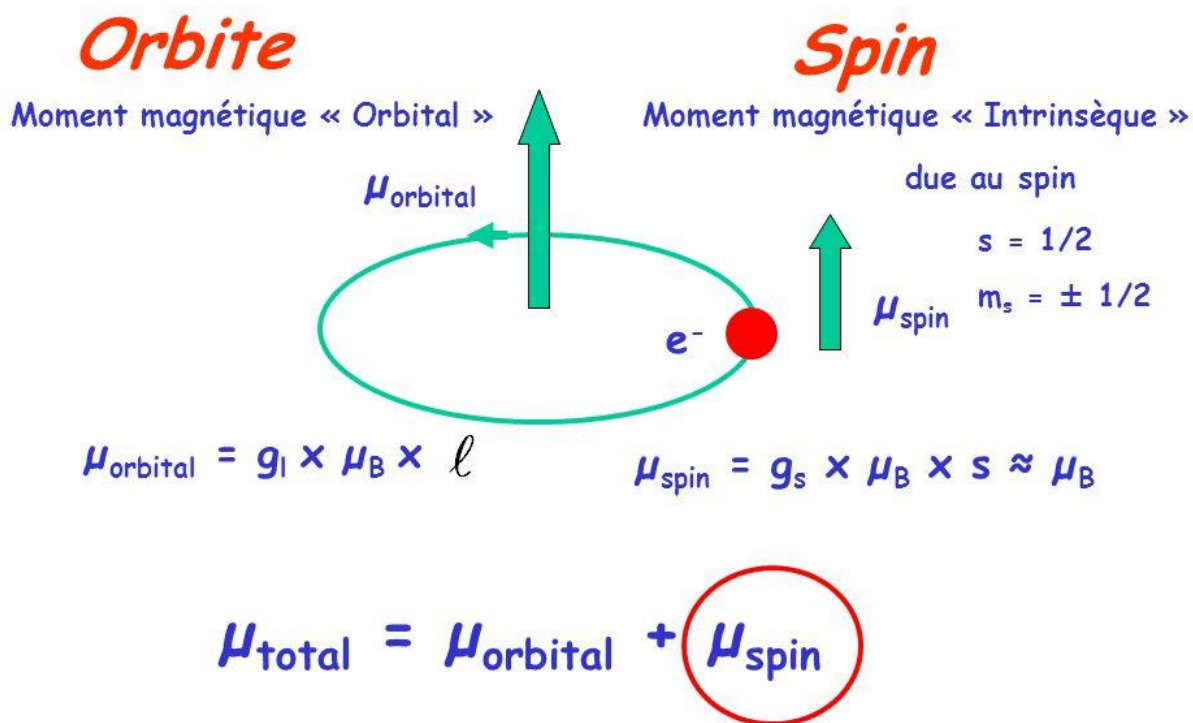


Figure II.7 : l'origine du magnétisme au niveau d'électron.

2- **Au niveau de l'atome** [19–24]: Le magnétisme de l'atome est lié aux électrons dans sa couche externe ; si tous les électrons sont placés dans la couche externe de manière appariée, la somme des moments magnétiques de ces deux électrons est nulle et donc l'atome est non magnétique, et vice versa.

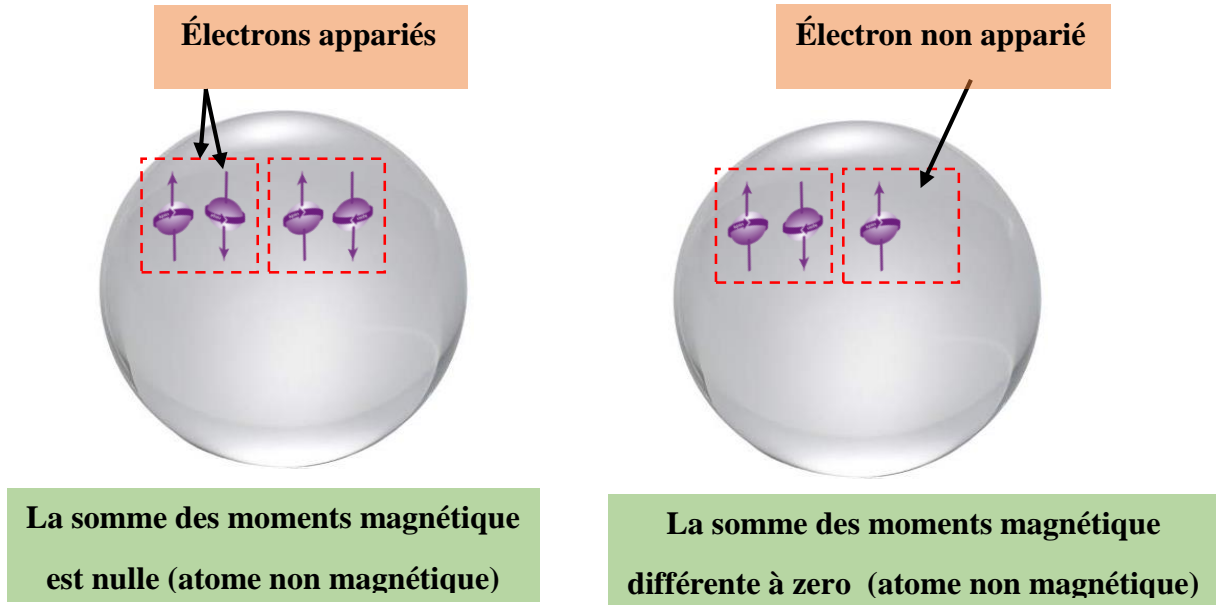


Figure II.8 : l'origine du magnétisme au niveau d'atome.

3- Au niveau de la matière [19–24] : L'état magnétique de la matière dépend de la nature des atomes composantes la matière (magnétiques ou non), les distances entre les atomes et les interactions d'échange entre eux, l'effet de la température et le champ magnétique appliqué. En ce qui concerne les interactions magnétiques entre les atomes, ils sont des interactions d'échange quantique liées aux les moments magnétiques des atomes, la distance entre eux, et le champ magnétique externe qui ils sont soumis. Ces interactions ont été décrites par l'hamiltoniennes d'Heisenberg donné par :

$$H_{mag} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i g_i \mu_B \vec{h} \cdot \vec{S}_i$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, g_i est le rapport magnétique, \vec{S}_i est un opérateur de spin, \vec{h} est le champ magnétique externe, et J_{ij} est La constante de couplage d'échange (elle dépend à la distance entre les deux atomes) [19–24]. Les différents états des moments magnétiques des atomes dont l'interaction d'échange est représentée sur la figure II.9.

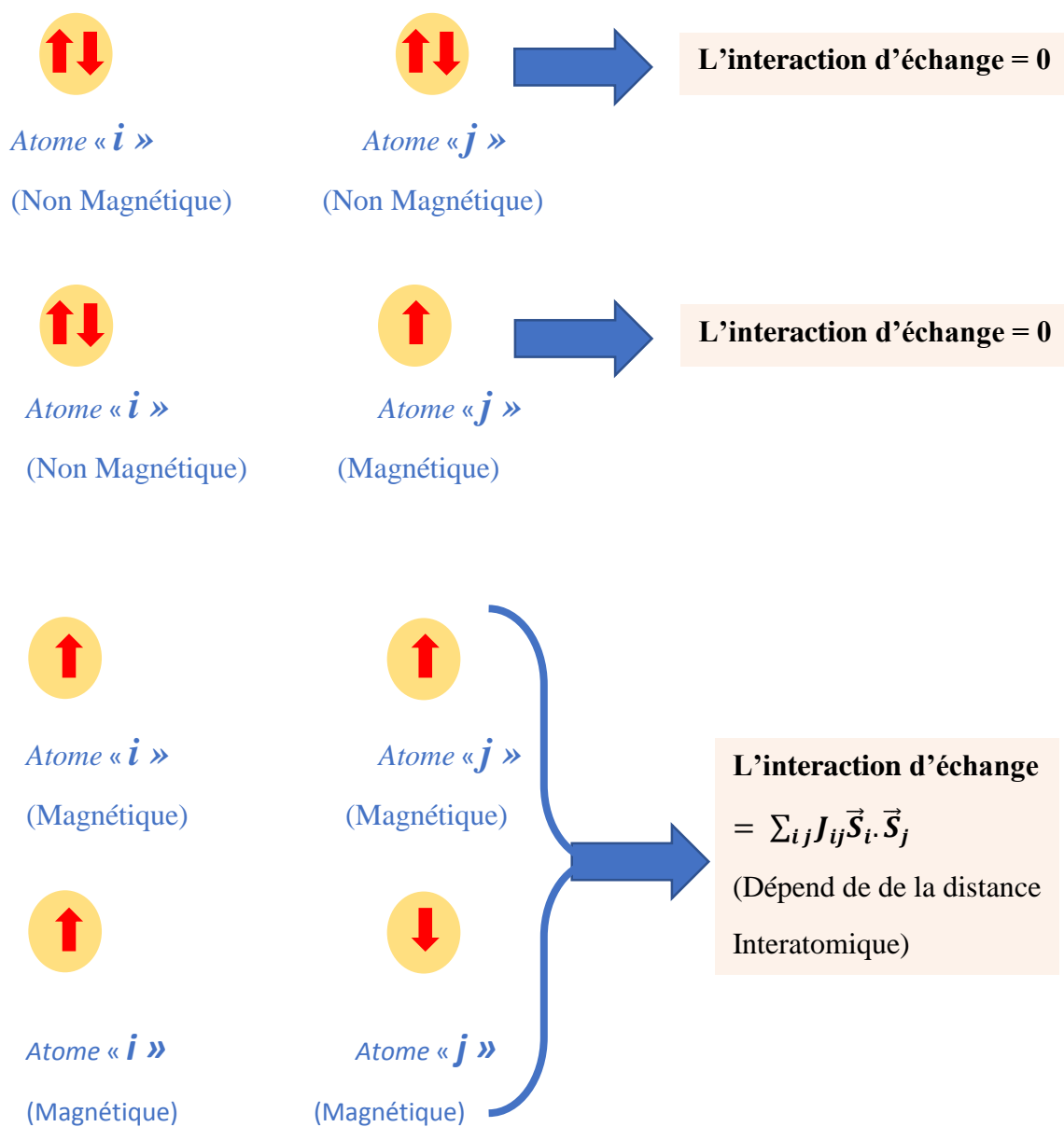
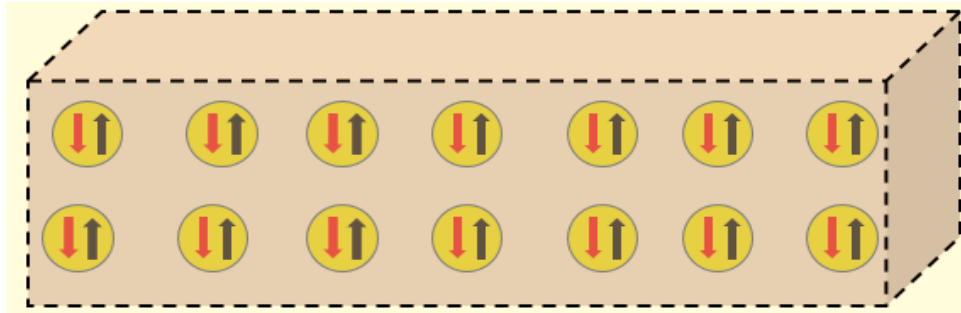


Figure II.09 : l'origine du magnétisme au niveau de la matière (les différents cas de l'interaction d'échange entre les moments magnétiques des atomes).

Selon la nature des atomes composantes la matière et l'alignement des moments magnétiques nous distinguons cinq types de magnétisme :

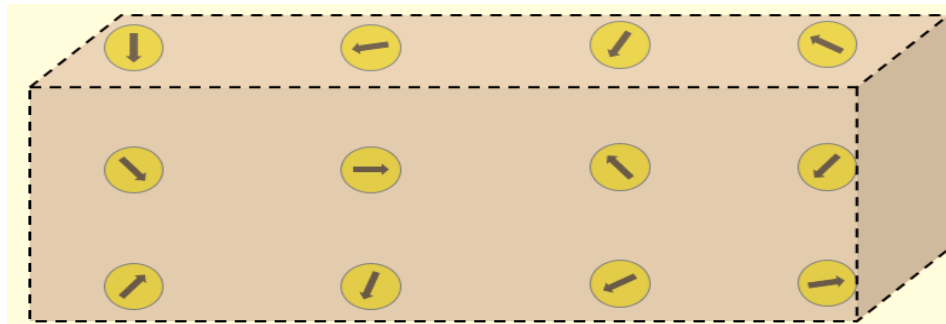
A) Diamagnétisme

Le matériau diamagnétique [19–24] est constitué d'atomes non magnétiques, car tous ses électrons sont appariés, ce qui signifie que le moment magnétique total des atomes est nul.



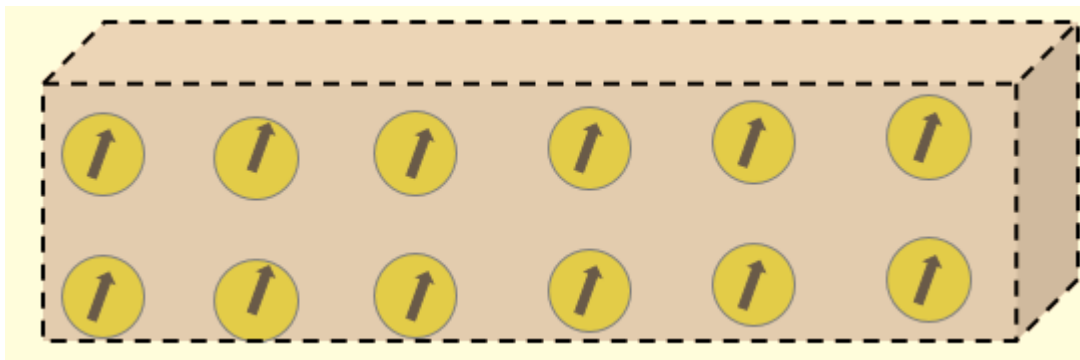
B) Paramagnétisme

Les atomes du matériau paramagnétique [19–24] contiennent des électrons non appariés, et par conséquent ces atomes ont des moments magnétiques sans d'interaction d'échange entre eux en raison de la grande distance qui les sépare. Par conséquent ses moments magnétiques sont dirigés aléatoirement de sorte que la somme du couple total du matériau soit égale à zéro.



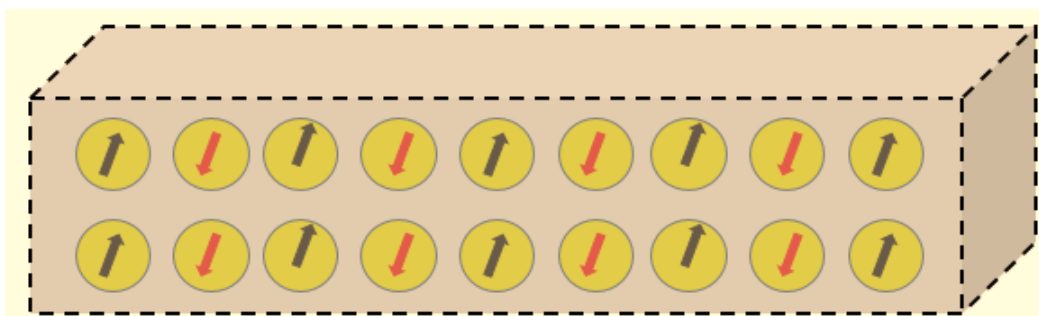
C) Ferromagnétisme

Les atomes du matériau ferromagnétique [19–24] sont composés d'électrons non appariés, l'interaction d'échange se produit entre eux du fait de la faible distance qui les sépare, de sorte que l'intégrale d'échange J_{ij} est négative, donc les électrons s'alignent en parallèle.



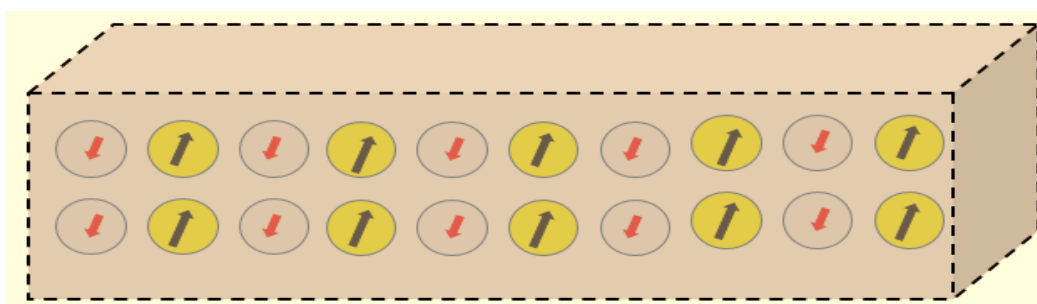
D) Antiferromagnétisme

Les atomes du matériau antiferromagnétique [19–24] sont composés d'électrons non appariés, l'interaction d'échange se produit entre eux du fait de la faible distance est suffisamment petite, de sorte que la constante de couplage d'échange J_{ij} est positive, donc les électrons s'alignent de façon antiparallèle, alors les atomes s'organisent de façon que deux atomes voisins puissent avoir des moments magnétiques opposés et par conséquent le moment net du matériau est nul.



E) Ferrimagnétisme

C'est un état similaire au cas antiferromagnétique, sauf que les moments magnétiques qui sont arrangés de façon antiparallèle ne sont égaux, et donc, le matériau possède un moment magnétique qui n'est pas nul [19–24].



II.4.2) Variation du moment magnétique sous l'effet de la pression

Nous avons calculé le moment total de la maille unitaire ainsi que la contribution de chaque atome à ce moment en utilisant l'approximation GGA. Les résultats obtenus et enregistrés dans le tableau II.4. Les résultats obtenus montrent que le composé Co_2AlB_2 a un comportement ferromagnétique avec un moment magnétique total faible.

Nous constatons également que les atomes de cobalt sont les contributeurs dominants à ce moment magnétique, alors que la contribution du reste des atomes est presque nulle. Nous notons que les résultats obtenus étaient très proches des autres résultats.

Le moment magnétique total peut se changer sous l'influence de la variation du volume de la maille. Comme nous l'avons remarqué sur la figure II.10, le moment magnétique augmente avec le volume de la maille du composé Co_2AlB_2 .

	GGA	Autres travaux
M_{Co} (u_b)	(2) 0.16784	0.179 [17] 0.200 [18]
M_{Al} (u_b)	0.00064	0.000 [17]
M_B (u_b)	(2) 0.00275	-0.001[17]
Region Inter (u_b)	0.00159	
Total (u_b)	0.34342	0.31 [17] 0.39[18]

Tableau II.4 : Le moment magnétique total et partiel de Co_2AlB_2

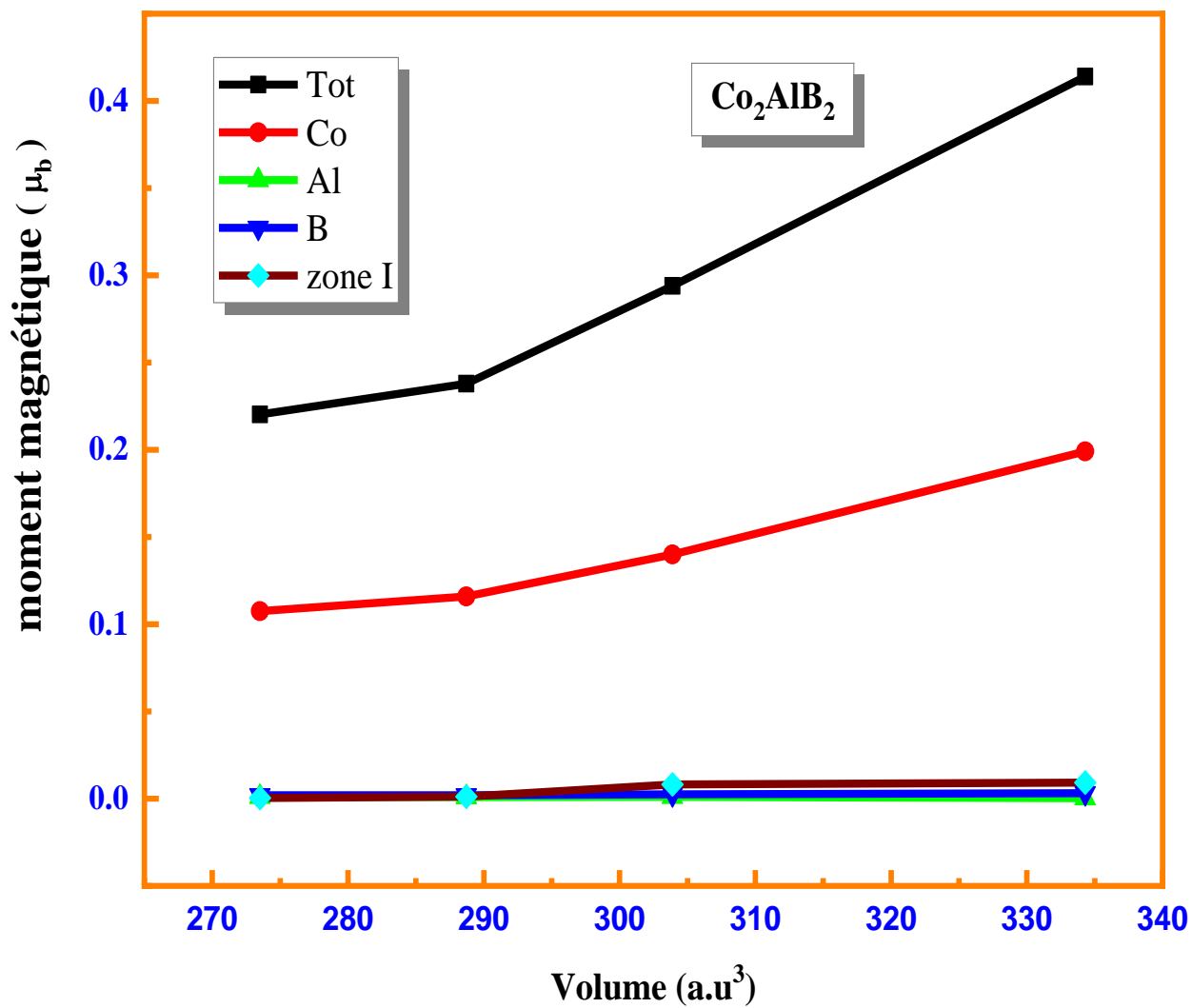


Figure II.10 : Variation du moment magnétique total et partiel en fonction du volume.

II.5 Les propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques a une grande importance, car nous pouvons choisir le domaine électrique ou électronique le plus approprié pour utiliser un matériau, et cet but est réalisé après avoir connu le comportement électronique du matériau. Pour cela, nous avons étudié les bandes d'énergie du composé et la densité d'état pour déterminer les orbites des atomes qui ont un effet sur chaque bande.

II.5.1 La structure de bandes

Dans les systèmes solides à structure périodique, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. En raison de l'interaction réciproque entre les atomes, les niveaux d'énergie s'hybrident et se divisent en sous-niveaux proches les uns des autres, formant un spectre d'énergie continu « bande d'énergie » [19–22]. Chaque bande d'énergie se localise dans une région énergétique spécifique selon les orbitales atomiques qui forment ces bandes. La structure de bandes du composé Co_2AlB_2 dans l'état le plus stable a été étudié dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie.

La Figure I.11 montre la structure des bandes de Co_2AlB_2 dans l'état ferromagnétique le plus stable pour les deux directions de spins « up » et « down ». Selon cette figure, nous constatons un chevauchement des bandes de valence et de conduction dans les deux directions de spins. En conséquent, l'étude de la forme de la structure de bande dans l'état ferromagnétique montre un comportement métallique dans les deux cas de spins majoritaires et minoritaires.

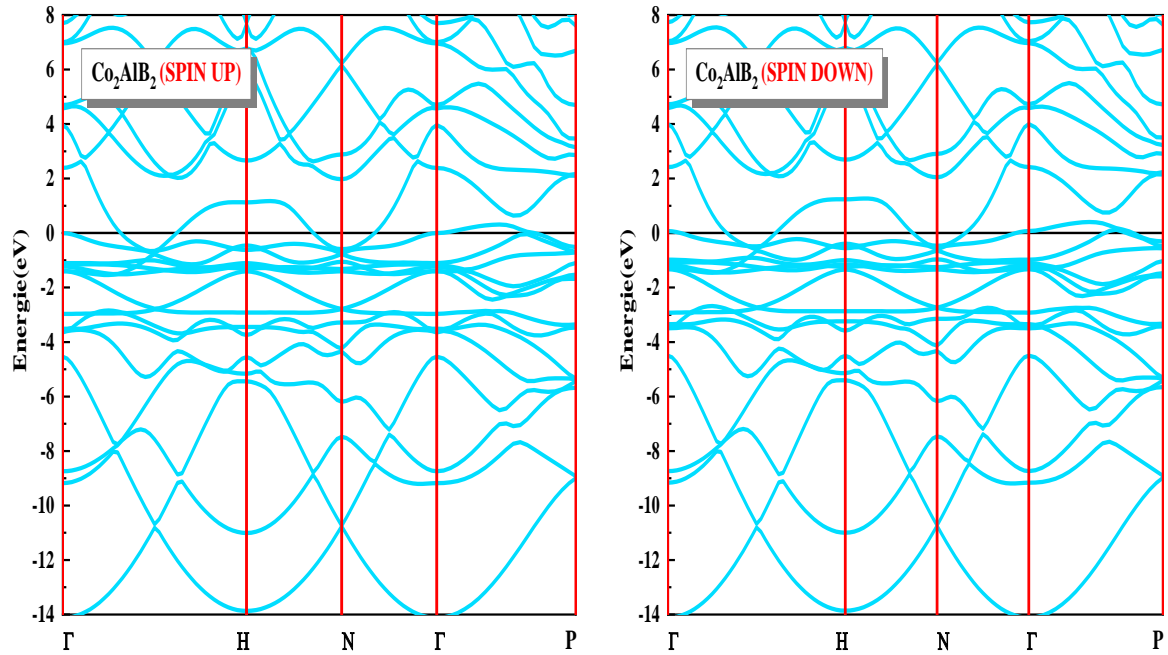


Figure II.12 : La structure de bandes du composé Co_2AlB_2 obtenue par GGA-PBE.

II.5.2 Densité d'états électronique

La densité d'états (DOS) d'un système cristallin quantifie le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Nous pouvons également utiliser le paramètre DOS comme outil complémentaire pour interpréter la formation de certaines structures de bandes, et de connaître les orbitales atomiques responsables de la formation des liaisons, et de calculer la polarisation.

Pour les énergies dans l'intervalle $\varepsilon+d\varepsilon$, la densité d'états (DOS) est définie de sorte que $g(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états d'énergie dans l'intervalle donnée par unité de volume[19–22], Alors le DOS est donné par une somme sur tous les états avec l'énergie dans l'intervalle $[\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon]$. En prenant en compte le facteur de dégénérescence de spin 2 et en normalisant par le volume Ω du solide, nous pouvons exprimer la densité d'états par une relation explicite entre le DOS et la structure de bande $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ qui peut être donnée par la formule suivante :

$$g(\varepsilon) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})$$

La densité d'états (DOS) dans l'état magnétique [19–22] est obtenu en utilisant $\varepsilon_{i,k}^\sigma$ au lieu de $\varepsilon_{i,k}$ et $g^\sigma(\varepsilon)$ au lieu de $g(\varepsilon)$ (en remplaçant le facteur 2 par 1) et à la fin, on obtient le DOS pour chaque états de spin qui s'écrit sous la forme :

$$g^\sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}^\sigma) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}^\sigma)$$

On peut réécrire l'expression pour TDOS [25] :

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_k \langle \varphi_{i,k} | \varphi_{i,k} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})$$

où $|\varphi_{i,k}\rangle$ sont les états propres de KS correspondant aux valeurs propres $\varepsilon_{i,k}$.

nous pouvons calculer la densité d'états partielle (projetée) (PDOS) $n_i(\varepsilon)$ après le calcul du spin polarisé, nous choisissons de projeter le TDOS sur les orbitales atomiques (par exemple, s, p et d) pour obtenir la contribution partielle de chaque orbitale atomique[26,27] :

$$n_i(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) |P_{ni}^a|^2$$

Selon ces courbes de la densité totale et partielle du composé Co_2AlB_2 dans son état ferromagnétique la plus stable dessinées dans la Figure II.13, nous remarquons que les courbes de la densité d'états totale coupent le niveau de Fermi dans les deux directions de spin « up » et « down » ce qui confirme le comportement métallique de ce composé. Ainsi, la densité d'état totale est différente de celle dans de spin « down ». Cette différence peut exprimer par le taux de la polarisation en spin qui représente le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « up » et « down ». La polarisation en spin (P) donne un bon aperçu sur le comportement électronique du matériau, selon sa valeur on peut distinguer si son comportement est demi-métallique (P= 100%), paramagnétique (P= 0%) ou bien ferromagnétique (sa valeur entre 0% et 100%). L'expression de la polarisation en spin est défini par la relation suivante[19]:

$$P = \frac{(N_\uparrow(E_F) - N_\downarrow(E_F))}{(N_\uparrow(E_F) + N_\downarrow(E_F))} = \frac{(1.23 - 1.92)}{(1.23 + 1.92)} = 21.74\%$$

La valeur obtenue de la polarisation (21,74%) confirme les comportements magnétiques et métalliques du matériau Co_2AlB_2 .

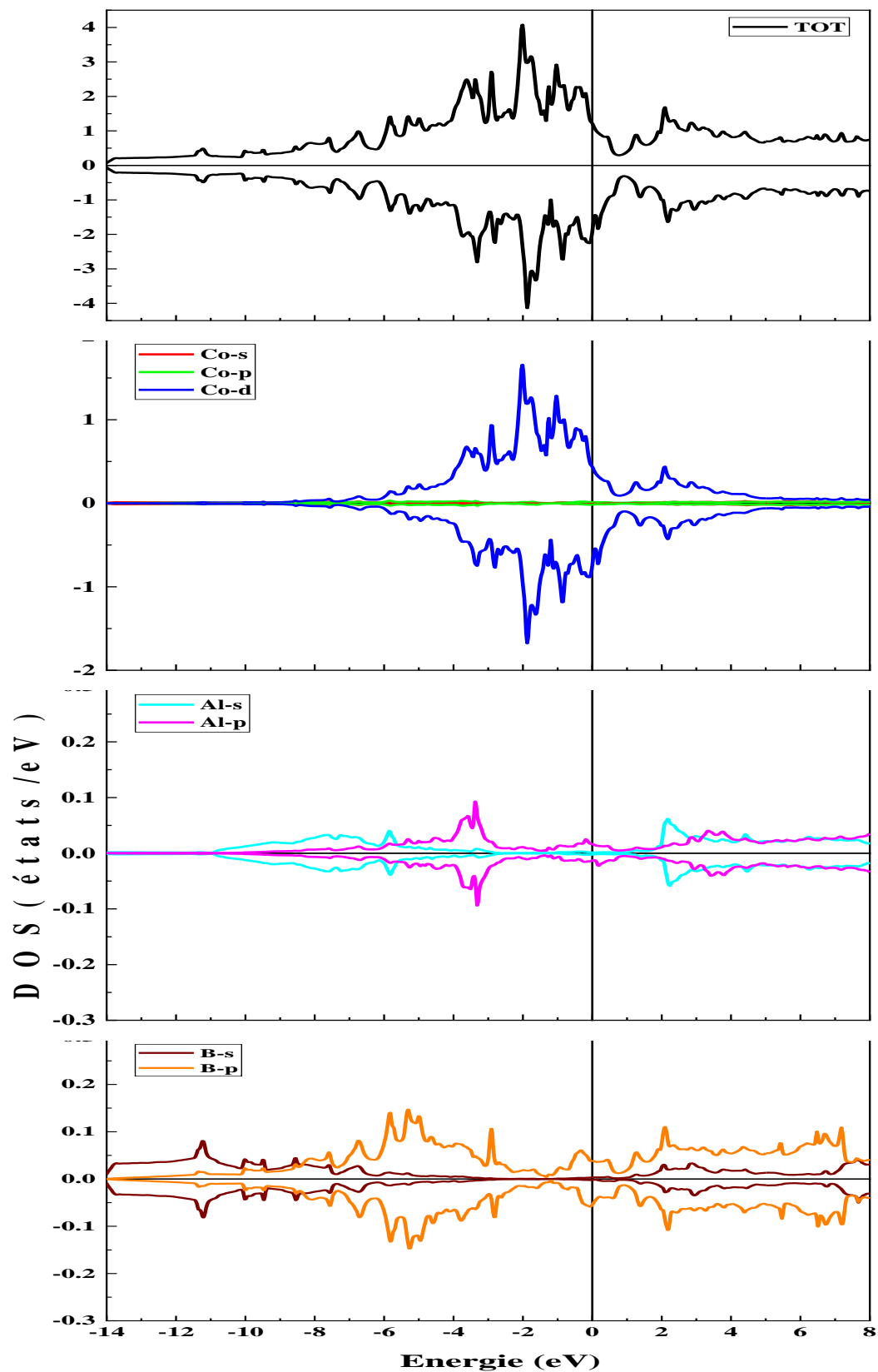


Figure II. 13 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Co_2AlB_2

Les contributions des orbitales atomiques illustrées à la figure II.14 peut être divisée en trois régions :

- 1^{ère} région localisée entre [-12 eV, -7 eV], est dû principalement aux états s de l'atome de Bore.
- 2^{ème} région située entre [-6 eV, +1 eV] comprend des contributions fortes et dominantes des états d de cobalt, et des faibles contributions des états "p" des atomes Al et B.
- 3^{ème} région : la gamme [+1 eV, +6 eV] provient des faibles contributions des états d, s et p des atomes Co Al et B respectivement.

La densité de charges électronique

Dans cette partie, nous avons calculé la distribution de densité de charge dans la région interatomique pour connaître le type de liaisons, et expliquer comment est le transfert de charge entre les atomes. Les liaisons entre les atomes jouent un grand rôle dans de nombreuses propriétés telles que la rigidité du matériau, la conductivité, la résistance à la pression, la dilatation thermique, ...etc [19–22] . Parmi les liaisons chimiques les plus importantes entre les atomes qui peuvent se former au sein de la structure cristalline, on trouve trois types : covalente, ionique et métallique [19–22].

Dans la région interstitielle, la densité de charge d'électrons de valence est estimée en utilisant les fonctions d'onde qui sont des solutions à l'équation de Schrödinger $\Psi_{n,k}(r)$ pour les électrons de valence dans la bande n et l'états k de sorte que la probabilité « P » de trouver des électrons de valence dans une région spatiale du volume $d\Omega$ est donnée par la formule [19–22] :

$$P = |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega$$

Si on multiplie la probabilité P par la valeur de la charge « e », on peut estimer la densité de charges pour une bande spécifique « n » s'obtient en sommant sur tous les états k dans la zone de Brillouin comme [19–22]:

$$\rho_n(r) = 2e \sum_k |\Psi_{n,k}(r)|^2$$

La nature de la liaison chimique est régie par plusieurs facteurs tels que la différence d'électronégativité entre les deux atomes, la distance entre les atomes, la nature des atomes et l'état des électrons de leur orbite externe.

Selon les valeurs de l'électronégativité des trois atomes qui composent le Co_2AlB_2 ($N_{\text{cobalt}}=1.88$, $N_{\text{aluminium}} = 1.61$ et $N_{\text{bore}} = 2.04$), où l'on remarque que les valeurs d'électronégativité sont proches et que la différence entre elles ne dépasse pas la valeur 0,5, en regardant également les formes de la distribution de la densité de charge entre les atomes montrée dans l'image 15, on peut dire que les liaisons entre les atomes sont des liaisons covalentes.

Les trois atomes qui composent le composé étudié ont une électronégativité différente

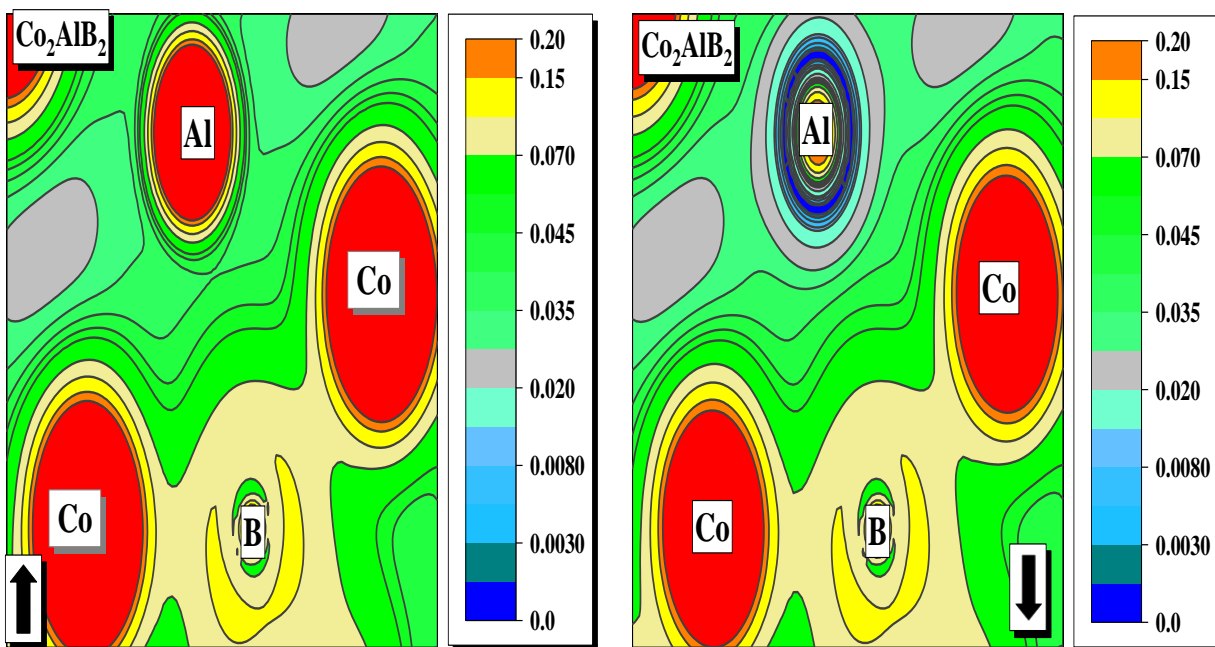
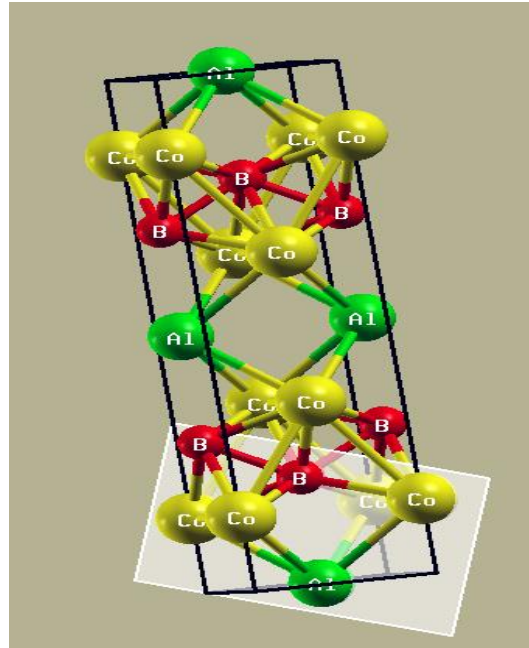


Figure II. 14 : La densité de charge du composé Co_2AlB_2 .

II.6 Références

- [1] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, *Phys. Rev.* 51 (1937) 840.
- [2] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [3] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060.
- [4] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [5] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [10] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [11] C.G. Broyden, The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. The new algorithm, *IMA J. Appl. Math.* 6 (1970) 222–231.
- [12] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [13] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, in: *Solid State Phenom.*, Trans Tech Publ, 2007: pp. 15–20.
- [14] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [15] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658.
- [16] K. Momma, F. Izumi, An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets, *Comm. Crystallogr Comput IUCr Newslett.* 7 (2006) 106–119.

- [17] G. Surucu, B. Yildiz, A. Erkisi, X. Wang, O. Surucu, The investigation of electronic, anisotropic elastic and lattice dynamical properties of MAB phase nanolaminated ternary borides: M_2AlB_2 ($M = Mn, Fe$ and Co) under spin effects, *J. Alloys Compd.* 838 (2020) 155436.
- [18] K. Kádas, D. Iuşan, J. Hellsvik, J. Cedervall, P. Berastegui, M. Sahlberg, U. Jansson, O. Eriksson, AlM_2B_2 ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$): a group of nanolaminated materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017) 155402.
- [19] I. Jum'h, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn 2-Based Full Heusler Alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* (n.d.) 1–12.
- [20] S.S. Essaoud, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, Electronic structure and magnetic properties of manganese-based $MnAs_1-xPx$ ternary alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 469 (2019) 329–341.
- [21] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, 2020.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [22] S.S. Essaoud, A.S. Jbara, First-principles calculation of magnetic, structural, dynamic, electronic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Co_2ZrZ ($Z = Al, Si$) Heusler alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* (2021) 167984.
- [23] O. Volnianska, P. Boguslawski, Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010) 073202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/7/073202>.
- [24] J.M.D. Coey, ed., Magnetism of localized electrons on the atom, in: *Magn. Magn. Mater.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 97–127.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000.005>.
- [25] J. Carlsson, *Theoretical Methods for Surface Science*, Fritz-Haber-Inst. Berl. (n.d.).
- [26] C. Rostgaard, The projector augmented-wave method, *ArXiv Prepr. ArXiv09101921*. (2009).
- [27] W.-Y. Ching, P. Rulis, *Electronic Structure Methods for Complex Materials: The orthogonalized linear combination of atomic orbitals*, Oxford University Press, 2012.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif que nous voulions atteindre à travers ce travail est d'étudier et d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Co_2AlB_2 , qui est considéré comme l'un des composés les plus importants et les plus utilisés dans de nombreux domaines. Ceci afin de déterminer le domaine approprié pour utiliser le composé Co_2AlB_2 , ainsi que de connaître le rôle et le type de chaque atome qui affecte une caractéristique particulière afin de prédire comment modifier les propriétés du composé par substitution d'un atome avec un autre ainsi de connaître s'il est possible de déterminer les facteurs qui affectent ses propriétés, ainsi que de prédire d'autres matériaux qui peuvent avoir les mêmes propriétés que le composé étudié. Cet objectif a été réalisé en utilisant les programmes de simulation *wein2k* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système cristallin de grand nombre d'atomes et d'électrons en interaction entre eux, Pour cela, nous avons introduit de nombreuses simplifications comme la simplification de Born-Oppenheimer et de nombreuses approximations telles que l'approximation d'Hartree, Hartree- Fock et la DFT.

Le composé que nous avons étudié est Co_2AlB_2 cristallisant dans une structure orthorhombique qui comprend 5 atomes dans sa maille élémentaire. Nous avons choisi deux approximations pour estimer le potentiel d'échange- corrélation "GGA" et "LSDA", où nous avons calculé ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques, qui étaient très proches des résultats expérimentaux.

Les résultat obtenu les plus importants dans cette étude sont résumés dans les points suivants :

- 1- Après l'étude des propriétés structurales nous trouvons que le composé Co_2AlB_2 a une bonne résistance contre la déformation causé par une pression externe qui lui est appliquée, et ses atomes sont bien cohérents entre eux. Ces résultats que nous avons atteints après avoir calculé le module de compressibilité et l'énergie de cohésion du composé.

Conclusion générale

- 2- Le composé Co_2AlB_2 est un conducteur où nous remarquons l'absence d'un gap énergétique séparant la bande de valence de l'anneau de transport, et ceci dans les deux sens du spin « up » et « down ».
- 3- La nature des liaisons entre les atomes de ce composé est covalente.
- 4- L'état magnétique du composé est ferromagnétique comme le moment magnétique total de la maille diffère de zéro tant que la contribution dominante est due de l'atome de cobalt avec des contributions faibles pour le reste des atomes.
- 5- Le moment magnétique total est affecté par la pression externe qui lui est appliquée.

ملخص

في عملنا هذا أجرينا دراسة نظريّة لحساب الخواص البنيوية ، الإلكترونيّة و المغناطيسية للمركب Co_2AlB_2 باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) المعتمدة على نظرية دالية الكثافة (DFT). لحساب الكمون تبادل-ارتباط استعملنا كلا من تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA في دراسة خواص المركبين. في حساب الخواص البنيوية، قمنا بحساب ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية وطاقة التماسك وفهم السلوك الإلكتروني لكلا المركبين قمنا بتحليل بنية عصابات الطاقة الإلكترونيّة وأطياف الكثافة الحالات الإلكترونيّة DOS الكلية والجزئية . ولمعرفة طبيعة الروابط بين الذرات قمنا بدراسة توزيع كثافة الشحنة في المنطقة بين ذرية. وفي النهاية قمنا أيضا بحساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي لذرات المكونة للمركب كما قمنا بدراسة تأثير الضغط على تغييرات العزم المغناطيسي الكلي للخلية البلورية.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and magnetic properties of Co_2AlB_2 compound using the linearized augmented plane wave method (LAPW) based on density functional theory (DFT). To estimate the exchange-correlation term, we used both LDA and GGA approximations. In the structural properties, we calculated the lattice parameters, the compressibility modulus and the cohesive energy. To understand the electronic behavior of these two compounds, we analyzed the electronic band structure and the spectra of the electronic density of states. We also calculated the total and partial magnetic moment of Co_2AlB_2 . We also studied the effect of pressure on the changes of the total magnetic moment of the crystal lattice.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques du composé Co_2AlB_2 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle la densité (DFT). Pour estimer le terme d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations LDA et GGA. Dans les propriétés structurales, nous avons calculé les paramètres de la maille, le module de compressibilité et l'énergie de cohésion. Pour comprendre le comportement électronique de ces deux composés, nous avons analysé la structure des bandes électronique les spectres de la densité d'états électroniques. Nous avons également étudié la distribution de la densité de charge dans la région inter-atomique pour connaître la nature de la liaison entre les atomes. Nous avons calculé le moment magnétique total et partiel du Co_2AlB_2 . Nous avons également étudié l'effet de la pression sur les changements du moment magnétique total de la maille cristalline.