

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : ABBAOUI Said

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Intitulée

Etude de premier principe de la coexistence de la supraconductivité et le magnétisme à travers les mécanismes de liaisons dans les pnictures de Fer

Soutenue le .../.../2018

Devant le jury composé de :

Président :

Mme. KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

Mr. BOUKORTT Abdelkader

Prof. (Université de Mostaganem)

Mr. Baghdad Rachid

Prof. (Université de Tiaret)

Mr. MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

Mme. AIT ABDERRAHMANE Samia

MCA. (Université de Sidi Bel Abbès)

Directeur de thèse :

Mr. ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Dédicaces

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.....
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le
respect, la reconnaissance.
Aussi, c'est tout simplement que :
Je dédie cette mémoire à ...*

*A mon très cher père, pour les sacrifices consentis pour ma
scolarisation et ses vœux ardent de me voir progresser dans
la vie.*

A ma très chère mère, pour ces prières adressées à l'Éternel.

A Mes frères et mes sœurs.

*A mes chères amies, en souvenir de notre sincère et profonde
amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.*

*A tous ceux qui ont contribué de près et de loin à l'élaboration
de ce travail.*

Remerciements

Ce travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé au sein du laboratoire de physique computationnelle des matériaux (LPCM).

Je tiens tout particulièrement à exprimer mon immense gratitude à mon encadreur Mr ZAOUI Ali Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, de m'avoir dirigé au cours de ce travail, sa grande patience, sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'adresse un vif remerciement à Mme. KACIMI Salima Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je tiens à remercier Mr. BOUKORTI Abdelkader Professeurs à l'université de Mostaganem, Mr. MERABET Boualem maître de conférences à L'université de Mascara, Mr. Baghdad Rachid Professeurs à L'université de Tiaret, Mme. AIT ABDERRAHMANE Samia maître de conférences à L'université de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de physique computationnelle des matériaux (LPCM) de l'université de Sidi Bel Abbès surtout à Mostefa Djermouni, il m'est particulièrement agréable de lui exprimer toute ma gratitude pour les conseils et les encouragements.

Je ne pourrais finir cette partie sans remercier les membres de ma famille et en particulier mes parents, que ce travail rends hommage à leurs dévouements.

Résumé

Dans ce thèse, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentée linéairement à potentiel totale (FP-LAPW) pour étudier la structure électronique des composés supraconducteurs choisis $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) en utilisant différentes approches : LSDA, LSDA+U. En premier lieu, nous avons pu évaluer les configurations magnétiques les plus stables de deux composés $LaFePO$ et $SmFePO$: l'état non magnétique pour le composé $LaFePO$ et l'ordre magnétique [Sm: AFM, Fe: AFM_stripe] pour le système $SmFePO$. Ce résultat correspond bien aux valeurs expérimentales obtenues dans les deux cas. On a comparé les structures électroniques des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) appartenant à la même famille : 1111. Afin de mettre en évidence les tendances générales apparaissant dans les propriétés électroniques communes aux ces composés supraconducteurs à base de Fer. Nos résultats présentent des nouvelles prédictions dans ce domaine puisqu'à travers un simple calcul *ab-initio*, on a pu souligner que la variation de l'atome de terre rare conduit à un changement dans les ferro-orbitales, qui constituent la surface de Fermi, influent directement sur l'augmentation de la température supraconductrice.

Abstract

In this work, we have used the FP-L /APW+lo method to study the electronic structure of superconductors $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) Compounds $CeFePO$ a using different approaches: LSDA, LSDA+U. First, we have evaluated the most stable magnetic configurations of both $LaFePO$ and $SmFePO$ compounds: nonmagnetic state and the magnetic order [Sm: AFM, Fe: AFM_stripe] for $LaFePO$ and $SmFePO$ compounds respectively. These results are in excellent agreement with the experimental observations. Electronic and magnetic properties are determinate and discussed. The electronic structures of the $LnFePO$ compounds ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$ and Gd) belonging to the same family: 1111, were compared. In order to highlight the general trends appearing in the electronic properties common to these superconducting compounds iron based. We have pointed that the variation of the rare earth atom leads to a change in ferro-orbitals, which make up the Fermi surface, directly lead to the increase of the superconducting temperature.

Table de matière

Table de matière	i
Liste des Tableaux	i
Liste des Figures	ii
Introduction générale	01
Bibliographie	07
Méthode de calcul	11
I.1.	Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	11
I. 1. 1.	Introduction	11
I. 2.	Description des états électroniques	11
I. 2. 1	Résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	12
I. 2. 2.	Approximation de Born-Oppenheimer	14
I. 2. 2. 2.	Construction de l'opérateur de l'hamiltonien	14
I. 2. 2. 3.	L'approximation adiabatique	16
I. 2. 3.	Le problème mono-électronique	21
I. 1. 3. 1.	Approximation de Hartree (électrons libres)	21
I. 1. 3. 2.	Le principe Formulation du potentiel effectif	22
I. 1. 4	Équation d'onde dans l'approche de Hartree	22
I. 2. 4. 1.	Approximation de Hartree-Fock	23
I. 2. 4. 2.	Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	23
I. 2. 4. 3.	Problème de la corrélation, trou de coulomb	25
I. 3. 1.	Les débuts de la DFT	26
I. 3. 1.	L'approche de Thomas-Fermi	26
I. 3. 2	La méthode $X\alpha$	27
I. 4	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	28
I. 4. 1.	Avant Propos	29
I. 4. 2.	L'expression de la DFT	30
I. 4. 2. 1	Théorème 1	30
I. 4. 2. 2	Théorème 2	31
I. 4. 3.	La fonctionnelle de l'échange et de la corrélation	32
I. 4. 3. 1.	Approximation de la Densité Locale (LDA)	33

Table des matières

I. 4. 3. 2.	Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	35
I. 4. 3. 3.	Autre améliorations.....	35
I. 1. 7. 2.	Résolution des équations de Kohn-Sham	36
I. 6.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	38
I. 6. 1.	Introduction	38
I. 6. 2.	La méthode APW	38
I. 6. 3.	La méthode LAPW	41
I. 6. 4.	Principe de la méthode FP-LAPW	41
I. 6. 5.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	43
I. 6. 6.	Construction des fonctions radiales	43
I. 6. 6. 1.	Les Fonctions radiales non relativistes	43
I. 6. 6. 2.	Les fonctions radiales relativistes	45
I. 6. 6. 3.	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	49
I. 6. 7.	Détermination des potentiels	51
I. 6. 7. 1.	La résolution de l'équation de poisson	51
I. 6. 7. 2.	Potentiel d'échange et de corrélation	52
I. 6. 7. 3.	Les équations variationnelles	53
I. 7.	Amélioration de la méthode FP-LAPW	54
I. 7. 1.	Les Fenêtres d'Energie Multiple	55
I. 7. 2.	Le développement en orbitales locales	56
I. 7. 3.	Densité de charge de valence	56
I. 8.	Le code Wien2k	57
I. 8. 1.	L'initialisation	58
I. 8. 2.	Calcul auto-cohérent (self-consistant)	58
I. 4. 3.	Détermination des propriétés	59
	Bibliographie	61
	Résultats & discussions	64
II. 1.	Introduction	64
II. 2.	Etude du magnétisme dans les pnictures de Fer	66
II. 2. 1.	Etat de l'art	66
II. 2. 2.	Structure cristallographique	67
II. 2. 3.	Détail de calcul	68
II. 2. 4.	Stabilité magnétique des composés LaFePO et SmFePO	69

Table des matières

II. 2. 5.	L'optimisation des différents états magnétiques	71
II. 2. 6.	La structure électronique des pnictures de Fer	73
II. 2. 6. a	Le composé paramagnétique LaFePO	74
III. 3.	Etude de la supraconductivité dans les pnictures de Fer	82
III. 3. 1.	Le composé parent LaFePO	84
III. 3. 2.	Les composés paramagnétique $LnFePO$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd)	90
III. 3. 2.1	Présentation des composés étudiés	90
III. 3. 2.2	La structure électronique des composés étudiés	91
III. 3. 2.2	La structure électronique des composés étudiés	91
	Bibliographie	107
	Conclusion générale	110

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II.1	Les positions atomiques de la structure tétragonale de type 1111	68
Tableau II.2	Les paramètres d'entrés utilisés dans nos calculs	69
Tableau II.3	Les paramètres expérimentaux de la structure tétragonale de type 1111	90
Tableau II.4	Les angle de liaison Fe-Pn-Fe et les hauteurs de pnictogen mesurés à partir du plan de Fer de nos systèmes	103

Liste des Figures

Chapitre I

Figure. I. 1	Passage d'un probleme à (N électrons + M noyaux) à N électrons	14
Figure. I. 2	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité	37
Figure. I. 3	Potentiel Muffin-Tin	39
Figure. I. 4	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	53
Figure. I. 5	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	55
Figure. I. 6	Organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).	60

Chapitre II

Figure. II. 1	Structure cristalline type ZrCuSiAs de LaFePO et SmFePO	67
Figure. II. 2	Structure cristalline et les coordonnés polyèdres dans LaFePO	68
Figure. II. 3	La représentation schématique de l'arrangement de spin de l'élément Fe dans les états : (a) FM, (b) AFM_ch, (c) AFM_st du composés <i>R</i> FePO	70
Figure. II.4	L'ordre de spin dans la maille élémentaire de type 1111	70
Figure. II.5	Stabilité magnétique des composés <i>R</i> FePO (<i>R</i> =La et Sm)	72
Figure. II.6	La premiere zone de Brillouin de la maille primitive (a) Tétraogonale et (b) orthorhombique des composes <i>R</i> FePO (<i>R</i> = La et Sm)	74
Figure. II.7	Structure de bandes et les densités d'états du composé paramagnétique LaFePO dans la structure tétraogonale, calculée avec la fonctionnelle LDA	76
Figure. II.8	Les contours de la distribution de charge de valence du composé non magnétique LaFePO calculés avec l'approximation LDA	77
Figure. II.9	Structures de bandes du composé antiferromagnétique SmFePO dans la structure orthorhombique, calculées avec la fonctionnelle LDAet LDA+ <i>U</i>	79
Figure. II. 10	Densités d'états du composé antiferromagnétique SmFePO dans la structure orthorhombique, calculée avec la fonctionnelle LDA+ <i>U</i>	80

Figure. II. 11	Les contours de la distribution de charge de valence du composé non magnétique SmFePO calculés avec l'approximation LDA+U81
Figure. II. 12	Représentation schématique des surfaces de Fermi et de la structure électronique d'un semi-métal dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement (une bande de trous et une bande d'électrons)... 82
Figure. II. 13	Représentation schématique de la structure de band et des surfaces de Fermi générale d'un supraconducteur à base de Fer (trois bandes de trous et deux bandes d'électrons) 83
Figure. II. 14	Structure de bandes du composé non magnétique LaFePO dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle LDA..... 85
Figure. II. 15	Structure de bandes avec caractère du composé LaFePO 86
Figure. II. 16	Surfaces de Fermi du composé LaFePO calculées séparément, et montrées dans la première zone de Brillouin centrée autour du point Γ 87
Figure. II. 17	Surface de Fermi du composé LaFePO dans la structure tétragonale, montrée dans la première zone de Brillouin centrée autour du point Γ 88
Figure. II. 18	Les densités d'états des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) en utilisant l'approche LDA+U 92
Figure. II. 19	Structures du band des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) en utilisant l'approche LDA+U 93
Figure. II. 20	Structures de bandes avec caractères du composé CeFePO en utilisant l'approche LDA+8 eV 94
Figure. II. 21	Représentation schématique d'hybridation d'une bande de trou avec bande d'électrons au niveau de Fermi dans la structure de bande 95
Figure. II. 22	Hybridation des états $4f$ de Ce avec d_{xz} et d_{yz} du Fe 95
Figure. II. 23	Les structures de bande de LaFePO et LaFeAsO 96
Figure. II. 24	Structures du bandes avec caractères du composé PrFePO ($U=4$ eV) et le NdFePO ($U=4.5$ eV)..... 98
Figure. II. 25	Structures de bandes avec caractères du composé GdFePO ($U=7$ eV) et le SmFePO ($U=5.5$ eV). 99
Figure. II. 26	Les structures de bandes des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) le long de la direction Γ -Z en utilisant l'approche LDA+U 100
Figure. II. 27	Les structures de bandes des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) le long de la direction Γ -M en utilisant l'approche LDA+U 101

Figure. II. 28	Structure en réseaux d'une couche de Fe-P, b) Schématisation du pyramide Fe_4P du composé LnFePO avec la hauteur du pnictogène h_{Pn} et l'angle de liaison Fe-Pn-Fe " θ_1 " 102
Figure. II. 29	Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé PrFePO ($U=4$ eV)..... 105
Figure. II. 30	Structures de bandes et surfaces de Fermi correspond du composé NdFePO ($U=4.5$ eV)..... 105
Figure. II. 31	Structures de bandes et surface de Fermi correspond du composé SmFePO ($U=5.5$ eV)..... 106
Figure. II. 32	Structures de bandes et surface de Fermi correspond du composé GdFePO ($U=7$ eV)..... 106

Introduction générale

La physique est une science naturelle basée sur des expériences, qui commencent par créer puis tester une hypothèse, observer les résultats et arriver enfin à une conclusion pour expliquer les phénomènes qui nous entourent. L'objectif majeur de ces expériences est d'établir des lois scientifiques qui cherchent à comprendre et prédire les phénomènes et les occurrences dans la nature. La physique s'exprime par deux termes, la forme (la matière) et le contenu (l'énergie). Donc, elle traite de la matière et de l'énergie et leurs interactions. L'énergie peut se manifester sous plusieurs formes, telles que la lumière, le mouvement, la gravité, la radiation, l'électricité. D'autre part, la matière couvre n'importe quelle organisation physique, des plus petites particules, telles que les atomes et les particules subatomiques, au plus grands, tels que les étoiles et l'univers. Les lois fondamentales de la physique sont universelles, mais à notre époque, cette discipline est un domaine si vaste comportant de nombreux sous-domaines considérés comme des sciences distinctes. La physique de l'état solide est un domaine très important puisqu'il traite la physique de la matière, de l'énergie et de leur interaction. Les plus grands progrès théoriques dans l'étude des matériaux solides ont été effectués sur les matériaux cristallins dont les simples réseaux géométriques répétitifs d'atomes qui sont des systèmes à particules multiples qui permettent un traitement par la mécanique quantique.

Parmi les systèmes physiques les plus étudiés, les semi-conducteurs et les métaux qui peuvent être décrits par leurs électrons non interagissant où l'énergie d'interaction de Coulomb est beaucoup plus petite que leur énergie cinétique. Un autre exemple est les atomes alcalins qui peuvent être traités comme des bosons non interagissant parce que leur longueur de diffusion à laquelle ils interagissent les un avec les autres est beaucoup plus petite que la distance moyenne entre les particules.

Récemment, les systèmes fortement corrélés ont attiré plus d'attention à cause de leur intérêt technologique et leurs diverses applications. La description des interactions entre les électrons dans ces systèmes est devenue l'un des grands défis de la physique de la matière condensée. Ce phénomène est remarqué dans plusieurs matériaux comme les supraconducteurs, qui ont une structure atomiques compliquée mais présentent des propriétés physiques uniques et très utiles.

Les supraconducteurs sont des matériaux qui conduisent parfaitement le courant électrique sans aucune perte d'énergie et expulsent totalement le champ magnétique qui les entoure. Ce phénomène n'est pas pu être clairement expliqué par la physique classique ni même par la physique quantique qui traite séparément le comportement des électrons et des ions dans le réseau cristallin. Ces matériaux ont été découverts pour la première fois en 1911, mais ce n'est qu'en 1957 que la supraconductivité a été bien décrite théoriquement par un groupe de physiciens américains, John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer (BCS) ^[1]. C'est la théorie BCS qui a été établie pour expliquer ce phénomène macroscopique quantique à des températures proches du zéro absolu où les électrons se regroupent par l'interaction électron phonon ^[1] formant ainsi les paires de Cooper qui peuvent se déplacer dans le cristal avec moins de collision en formant des ondes collectives appelées « Condensats ». Ce travail a été récompensé par un prix Nobel en 1972. Mais malheureusement cette approche ne suffit pas pour comprendre l'origine de la supraconductivité non conventionnelle, qui présente une température critique supraconductrice T_C relativement élevée par rapport aux supraconducteurs conventionnels ^[1], en particulier la classe des matériaux des « cuprates » ^[2] ou supraconducteurs à haute température critique.

Jusqu'au 1986, la température critique des supraconducteurs était autour d'une vingtaine de Kelvins, à cette année, Alex Müller et Georg Bednorz, des chercheurs au laboratoire de recherches IBM à Rüschlikon en Suisse, ont découvert des nouveaux supraconducteurs en dessous de 35 K, se sont des composés de céramique fragile contenant des oxydes de cuivre, du lanthane et du baryum; ces composés sont appelés cuprates ^[2]. Cette découverte a poussé des chercheurs dans le monde entier à synthétiser de nouveaux matériaux à la recherche d'une température critique T_C de plus en plus haute. En 1987 d'autres équipes de recherche ont substitué le Lanthanum par l'Yttrium dans la molécule de Müller et Bednorz et ont réalisé une incroyable T_C de 92 K. Donc, c'était la première fois qu'on a pu dépasser la température supraconductrice de l'azote liquide (77 K) ^[3, 4]. Mais malgré ces résultats la recherche est orientée toujours vers la conception d'un matériau supraconducteur à des températures plus élevées. Jusqu'à la découverte de supraconducteurs à base de Fer en 2008 ^[5]. La découverte de cette nouvelle famille de composés supraconducteurs à base de Fe par Kamihara et al, ^[5] dont la température critique maximale atteint aujourd'hui 56 K ^[6], relance les interrogations sur l'origine de la supraconductivité à haute température.

Dans ces dernières années, un grand nombre de recherches se concentre sur l'étude de matériaux multifonctionnels, qui sont d'une grande importance dans la technologie d'aujourd'hui. Pour ceci plusieurs travaux ont été effectués sur le couplage mutuel entre les différentes propriétés physiques. Parmi ces matériaux multifonctionnels qui attirent actuellement un intérêt considérable, les supraconducteurs magnétiques.

Dans un supraconducteur conventionnel BCS ^[1], la supraconductivité se dégage d'un état normal métallique en dessous d'une température critique de transition T_C . Cette température est proportionnelle à l'énergie de gap à la température de zéro. Dans cette image traditionnelle de la supraconductivité, le magnétisme est considéré comme un ennemi de la supraconductivité, parce qu'il brise les paires de Cooper. En outre, si les phases de paires de Cooper changent de signe dans l'espace réciproque, même les impuretés non-magnétiques sont nuisibles à la supraconductivité ^[7]. En revanche, les trois classes connues de supraconducteurs à haute T_C (cuprates, Ferro-pnictides et Ferro-chalcogenides) ont apparemment violé un bon nombre de ces sagesses conventionnelles ^[8, 9]. Tout d'abord, la supraconductivité dans ces matériaux à haute T_C se développe à partir d'un état de « mauvais métal » dont la résistivité est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celles des états normaux métalliques dans les supraconducteurs conventionnels. Deuxièmement, un magnétisme puissant est impliquée dans l'état parent « mauvais métal » et la supraconductivité se produit lorsque l'ordre magnétique est supprimée. On note que les ordres magnétiques peuvent même coexister avec la supraconductivité dans les deux ferropnictides et d'électrons dopés cuprates ^[10]. Troisièmement, le rapport entre le gap supraconducteur et la température critique de transition est beaucoup plus grand que le rapport BCS ^[11, 12]. Enfin, la supraconductivité dans les supraconducteurs à haute T_C est assez robuste contre les impuretés ^[9, 13], contrairement aux supraconducteurs conventionnels. Jusqu'à la découverte de la supraconductivité à haute température critique ($T_C > 50K$) dans des composés à base de Fer ^[14], le Fer magnétique était plutôt considéré comme antagoniste de la supraconductivité. De plus, c'est la première fois qu'on atteint une température critique si élevée sans le cuivre. Ces nouveaux supraconducteurs présentent une structure lamellaire avec des couches de Fer et de pnictures, composés à base de As, P..., éléments de la 15^{ème} colonne du tableau périodique comme les oxydes de cuivres supraconducteurs. Ces matériaux présentent aussi un diagramme de phase proche de celui des cuprates, en fonction du dopage d'une phase antiferromagnétique contiguë à la phase supraconductrice ^[15].

Les composés supraconducteurs qui contiennent des éléments magnétiques $LnMo_6S_8$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) [16-19], et $LnRh_4B_4$ ($Ln = Nd, Sm, Tm$), [20-22] se sont appelés supraconducteurs exotiques à plusieurs décennies. Cependant, un nombre considérable de supraconducteurs magnétique a été trouvé [23-33].

Récemment des supraconducteurs à base de Fer de type $LnTPnO$ ($Ln = La$ [34, 35, 36], Ce [35, 37, 38], Pr [35, 39-42], Nd [35, 39, 43, 44], Sm [35, 5, 14, 45, 46], Gd [47, 48], Tb, Dy [49, 50], Ho [50]); ($Pn = P, As$) [51, 52] ont été étudié par plusieurs groupes de recherche. Les composés parents de ces supraconducteurs se cristallisent dans une structure tétragonale formée par des couches T-Pn et R-O arrangées alternativement. Ceci, est observé dans les composés $LaFePO$ [34] et $LaNiPO$ [53, 54] avec une T_C inférieure à 4K et suggère que les couches T-Pn jouent un rôle principale dans l'existence d'une température critique élevée. Ce point de vue est confirmé par une analyse théorique de la structure de bande d'énergie basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), révélant que l'hybridation des orbitales $3d$ du Fe avec les orbitales $4p$ du Pn , contribue à la surface de Fermi [55]. Avec le changement des éléments T, les propriétés électroniques et magnétiques des composés $RTPnO$ varient de telle sorte qu'on trouve, un isolant antiferromagnétique pour $T = Mn$, un supraconducteur pour $T = Fe$ et Ni [34, 53-56] et un métal ferromagnétique pour $T = Co$ [57].

En outre, le remplacement des éléments des terres rares Ln ayant des moments magnétiques de spin $4f$ fournit une interaction magnétique supplémentaire et facilite l'ordre antiferromagnétique de spins à basse température, ce qui conduit à la coexistence de la supraconductivité avec l'antiferromagnétisme pour $Ln = Ce, Nd, Pr$ et Sm [5, 38, 45-47]. En plus, la substitution des éléments des terres rares avec des rayons ioniques plus petite rend les constantes de réseau plus petites et permet une température critique élevée jusqu'à 56 K [6, 58]. $SmFePO$ est un nouveau composé avec une structure $ZrCuSiAs$ qui a été rapporté par Y. Kamihara et al [5], en utilisant des différentes méthodes expérimentales. Ce composé a été identifié comme un supraconducteur avec une température critique T_C au dessous de 3 K et montre un ordre antiferromagnétique au dessous d'une température de Néel (T_N) de 5 K, ce qui confirme l'existence du magnétisme au même temps avec la supraconductivité.

Les supraconducteurs à base de Fer sont des matériaux prometteurs pour des applications intéressantes, et bien que le couplage de la supraconductivité et du magnétisme, ainsi que leurs mécanismes restent des sujets de plusieurs débats scientifiques, la structure électronique avec des multi-bandes complexe de ces composés détermine leurs propriétés très riches [59]. Ce qui est important et fascinant, c'est que cette complexité joue un rôle positif

pour la compréhension de la physique des supraconducteurs à base de fer et aussi pour la recherche des matériaux avec des T_c supérieurs.

Plusieurs travaux expérimentaux ont été effectués pour comprendre les propriétés électroniques de ces nouveaux composés. La structure de bande électronique des matériaux à base de fer près du niveau de Fermi est largement définie par les orbitales externes des atomes de Fer ($3d$) et pnictogen ($4p$). Les détails de la structure cristallographique et du dopage du porteur de charge déterminent la forme exacte des bandes et l'emplacement relatif du potentiel chimique et donc la géométrie et la topologie de la surface de Fermi. Tous les composés à base de fer se sont révélés être des systèmes multi bandes, avec plusieurs feuilles séparées de la surface de Fermi dans la zone de Brillouin ^[60- 62].

Le moyen expérimental le plus utilisé pour déterminer la surface de Fermi d'un composé est l'ARPES (Angle-Resolved Photo-Emission Spectroscopy). En détectant les l'énergie des électrons émis qui est égale à l'énergie de Fermi, l'ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy) à base de synchrotron est capable de cartographier la surface de Fermi dans toute la zone de Brillouin ^[63]. Lorsqu'elles sont exécutées à l'état supraconducteur, les mesures ARPES fournissent des informations détaillées sur les surfaces de Fermi où elles peuvent être résolues. Lorsque des matériaux cristallins suffisamment propres sont disponibles, la surface de Fermi peut également être sondée par diverses mesures comme la méthode QO (quantum oscillation) ^[64].

Les techniques ARPES et QO permettent une comparaison de la structure de bande déduite expérimentalement avec les prédictions des calculs de premier principes. Tout d'abord, la description *ab-initio* d'une classe donnée de matériaux peut être évaluée en comparant les dispersions de bande dans la gamme d'énergie accessible expérimentalement. La comparaison des largeurs des bandes indique à quel point les corrélations fortement énergétiques sont élevées dans le système: plus les bandes expérimentales sont compressées par rapport à leurs équivalents calculés, plus les corrélations à haute énergie sont fortes ^[65].

L'objectif principal de notre recherche est de comprendre la physique des systèmes des pnictures de Fer et identifier à la fois l'origine microscopique de la supraconductivité en dégagant les paramètres clés de cette propriété. Ensuite, discuter la possibilité de la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité dans notre système SmFePO. Nous avons reproduit le bon état fondamental des deux composés LaFePO et SmFePO afin d'examiner leurs propriétés électroniques et magnétiques.

La comparaison entre les propriétés électroniques des composées $LnFePO$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) peut nous fournir des connaissances utiles pour comprendre le phénomène de la supraconductivité à travers les mécanismes de liaisons. L'étude de la structure électronique, en particulier le caractère de la surface de Fermi est une étape fondamentale pour obtenir des informations sur le mécanisme de ce phénomène. En effet, la compréhension de l'influence des orbitales $4f$ de l'élément terre rare sur la supraconductivité est un objectif majeur dans ce travail.

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui a fait preuve d'une grande efficacité par rapport aux autres méthodes de calcul rencontrées dans la physique du solide.

La présente thèse de doctorat s'organise en deux grands chapitres, le premier est réservé pour la description détaillée de la méthode théorique utilisée dans ce travail et le deuxième chapitre sera consacré pour la discussion des résultats obtenus dans cette étude. Finalement, on terminera par une conclusion générale qui englobe les résultats nécessaires de notre étude.

Bibliographie

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**,1175 (1957).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Phys. B Condensed Matter.* **64**, 189–193 (1986).
- [3] Y. Leage, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull, and D. M. Hwang, *Phys. Rev. B* **35**, 7245–7248 (1987).
- [4] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphys, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676–1679 (1987).
- [5] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **78**, 184512 (2008).
- [6] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao and Z. Xu, *Euro. Phys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
- [7] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959).
- [8] M. R. Norman and C. Pépin, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1547 (2003).
- [9] D. C. Johnston, *Advances in Physics.* **59**, 803 (2010).
- [10] Y. Laplace, J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson, and A. Forget, *Phys. Rev. B* **80**, 140501(R) (2009).
- [11] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku and K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **54**, 9678 (R) (1996).
- [12] D. Mou, S. Liu, X. Jia, J. He, Y. Peng, L. Zhao, L. Yu, G. Liu, S. He, X. Dong, J. Zhang, H. Wang, C. Dong, M. Fang, X. Wang, Q. Peng, Z. Wang, S. Zhang, F. Yang, Z. Xu, C. Chen, and X. J. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 107001 (2011).
- [13] A. V. Balatsky, I. Vekhter, and J. X. Zhu, *Phys.Rev. Mod.* **78**, 373 (2006).
- [14] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen and D. F. Fang, *Nat.* **453**, 761 (2008).
- [15] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, and H. Alloul, *Phys. Rev. Lett.***103**, 057001 (2009).
- [16] Ø. Fischer, A. Treyvaud, R. Chevrel, and M. Sergent, *Solid. State. Commun*, **17**, 721 (1975).
- [17] M. Ishikawa and Ø. Fischer, *Solid . State. Commun.* **24**, 747 (1977).
- [18] J. W. Lynn, G. Shirane, W. Thomlinson, and R. N. Shelton, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 368 (1981).
- [19] Ø. Fischer and M. B. Mapple, Springer-Verlag, **Berlin** (1982).
- [20] J. M. Vandenberg and B. T. Matthias, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **74**, 1336 (1977).

- [21] H. C. Hamaker, L. D. Woolf, H. B. MacKay, Z. Fisk, and M. B. Maple, *Solid. State. Commun.* **31**, 139 (1979).
- [22] B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, and H. Barz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **74**, 1334 (1977).
- [23] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, J. T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, and S. Uchida, *Nat. London*, **367**, 252 (1994).
- [24] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, K. Mizuhashi, J. O. Lee, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, 647 (1994).
- [25] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, and C. Godart, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997).
- [26] I. Shirotni, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo, and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **56**, 7866 (1997).
- [27] T. Namiki, Y. Aoki, H. Sato, C. Sekine, I. Shirotni, T. D. Matsuda, Y. Haga, and T. Yagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 093704 (2007).
- [28] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [29] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1891(1987).
- [30] K. N. Yang, J. M. Ferreira, B. W. Lee, M. B. Maple, W. H. Li, J. W. Lynn, and R. W. Erwin, *Phys. Rev. B* **40**, 10963 (1989).
- [31] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Nature. London.* **337**, 345 (1989).
- [32] J. W. Lynn, I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, W. H. Li, R. N. Shelton, J. L. Peng, Z. Fisk, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. B* **41**, 2569 (1990).
- [33] I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, W. Jiang, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2228 (1992).
- [34] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [35] Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao. *Europhys. Lett.* **83**, 17002 (2008).
- [36] Y. Kamihara, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayashi and H. Hosono. *Phys. Rev. B* **77**, 214515 (2008).
- [37] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo and N. L. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 247002 (2008).

- [38] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai, *Nat. Mater.* **7**, 953 (2008).
- [39] R. E. Baumbach, J. J. Hamlin, L. Shu, D. A. Zocco, N. M. Crisosto and M. B. Maple, *New J. Phys.* **11**, 025018 (2009).
- [40] D. Bhoi, P. Mandal and P. Choudhury, *Physica C*. **468**, 2275 (2008).
- [41] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, J. W. Lynn, M. D. Lumsden, Z. A. Ren, J. Yang, X. Shen, X. Dong, Z. Zhao, and P. Dai, *Phys. Rev. B* **78**, 132504 (2008).
- [42] S. A. J. Kimber, D. N. Argyriou, F. Yokaichiya, K. Habicht, S. Gerischer, T. Hansen, T. Chatterji, R. Klingeler, C. Hess, G. Behr, A. Kondrat, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **78**, 140503(R) (2008).
- [43] H. Kito, H. Eisaki and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 063707 (2008).
- [44] Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. M. Simmons, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257002 (2008).
- [45] M. Fratin, R. Caivan, A. Puri, A. Ricci, Z. A. Ren, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, L. Barba, G. Arrighetti, M. Polentarutti and A. Bianconi, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 092002 (2008).
- [46] M. Tropeano, A. Martinelli, A. Palenzona, E. Bellingeri, E. G. d’Aglia, T. D. Nguyen, M. Affronte and M. Putti, *Phys. Rev. B* **78** 094518 (2008).
- [47] P. Cheng, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, G. Mu, H. Luo, Z. Wang and H. Wen, *Sci. Chin. Ser. G* **51**, 719 (2008).
- [48] J. Yang, Z. C. Li, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao. *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 082001 (2008).
- [49] J. W. G. Bos, G. B. S. Penny, J. A. Rodgers, D. A. Sokolov, A. D. Huxley and J. P. Attfield, *Chem. Commun. (Cambridge)*. **31**, 3634 (2008).
- [50] J. Yang, X. L. Shen, W. Lu, W. Yi, Z. C. Li, Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou and Z. X. Zhao, *New J. Phys.* **11**, 025005 (2009).
- [51] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 083704 (2008).
- [52] C. H. Lee, K. Kihou, P. M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki and A. Iyo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 034712 (2009).
- [53] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano and H. Hosono. *Inorg. Chem.* **46**, 7719 (2007).
- [54] T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *J. Solid. State. Chem.* **181**, 2117 (2008).

- [55] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z.-X. Shen, *Nat.* **455**, 81 (2008).
- [56] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [57] H. Yanagi, R. Kawamura, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Nakamura, H. Osawa and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77**, 224431 (2008).
- [58] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, J. Dong, G. Li, W. Z. Hu, P. Zheng, J. L. Luo and N. L. Wang, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2235 (2008).
- [59] A. A. Kordyuk, *Low Temp. Phys.* **38**, 888-899 (2012).
- [60] V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch¹, A. A. Kordyuk, G. L. Sun, J. T. Park, D. Haug, V. Hinkov², A. V. Boris, C. T. Lin, M. Knupfer, A. N. Yaresko and B. Buchner, *Nat.* **457**, 569-572 (2009).
- [61] D. C. Johnston. *Advances in Physics*, **59**, 803 (2010).
- [62] G. R. Stewart, *Phys. Rev. Mod.* **83**, 1589–1652 (2011).
- [63] A. Damascelli, Z. Hussain and Z. X. Shen, *Phys. Rev. Mod.* **75**, 473–541 (2003).
- [64] S. E. L. Sebastian, H. Wang and P. C. Hosono, Singapore: Pan Stanford Publishing (2012).
- [65] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Phys. Rev. Mod.* **70**, 1039–1263 (1998).

I. 1. Introduction

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement l'un des problèmes fondamentaux du physique théorique est la description de la structure et de la dynamique des systèmes à plusieurs électrons. Au début du XXIème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons ^[1]. Les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions l'aide de l'équation de Schrödinger

Il y a trente ans, Hohenberg et Kohn ^[2] prouvent un théorème qui offrait une résolution l'équation de Schrödinger ^[3] Depuis son introduction en 1926, la résolution de l'équation de Schrödinger a fait l'objet d'une grande attention. Deux ans plus tard, dans son article sur la mécanique quantique des systèmes à plusieurs électrons, Dirac déclarait ^[4] :

« Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues »

Paul A.M. Dirac, 1929

Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

I. 2. Description des états électroniques

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;

- les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectronique, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

I. 2.1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité... de molécules ou de solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien H , l'énergie E , et la fonction

d'onde Ψ . Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [5,6]. L'ensemble des formules utilisées au cours de ce chapitre sont exprimées en unités atomiques (u.a.).

L'identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien l'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (el) et de M noyaux (noy), l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$\text{Soit } H_{\text{total}} = T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-el}} + V_{\text{el-el}} + T_{\text{el}}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, T_{el} pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-el}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{el-el}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **Figure I. 1**. Le système étudié est un réseau carré constitué de $M = 9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [6].

A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de $(N + M)$ particules en interaction. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

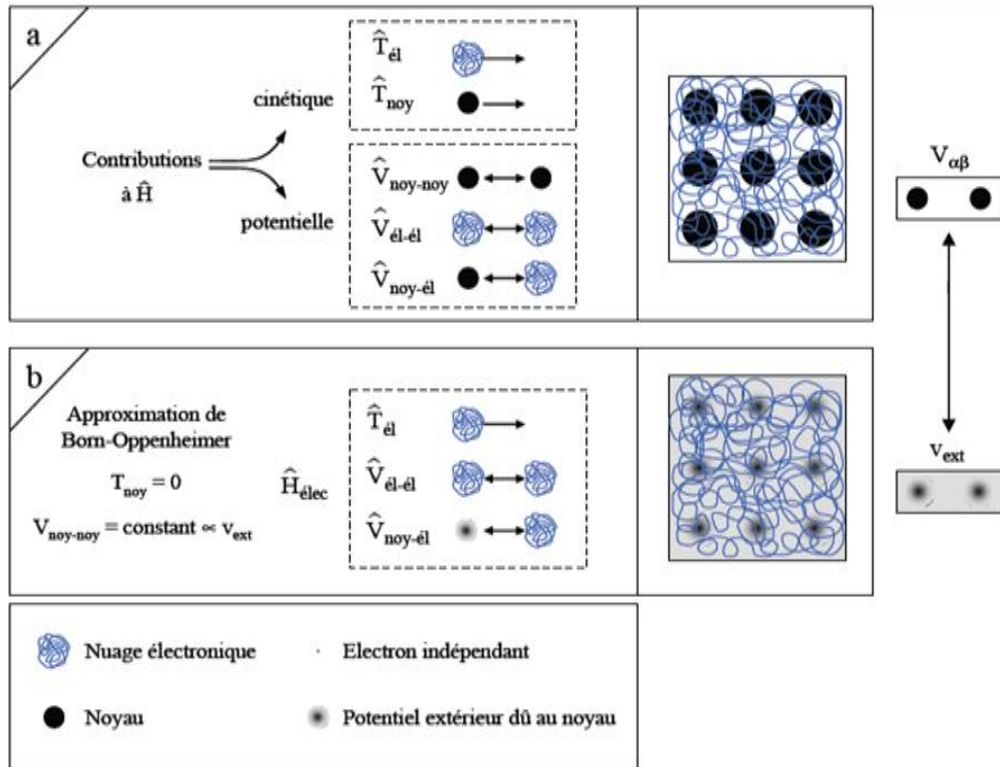


Figure I. 1: Passage d'un problème à (N électrons + M noyaux) à N électrons.

I. 2. 2. Approximation de Born-Oppenheimer

Un des problèmes soulevés par le traitement quantique (et par là-même, mathématique) de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et par son cortège électronique. En effet, cet ensemble, pour être *très exactement* décrit, impose la résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un hamiltonien qui contient à la fois les degrés de liberté "ioniques" et "électroniques".

I. 2. 2.1. Construction de l'opérateur de l'hamiltonien

A quoi correspondent ces termes de "ionique" et "électroniques"? Les ions sont constitués des nucléons eux-mêmes, porteurs d'une charge globale Ze , où e est la charge de l'électron en valeur absolue et Z le numéro atomique, des électrons de cœur (étroitement liés aux nucléons, et qui, ne contribuent pas à la conduction ou aux liaisons), et les électrons de valence qui, eux, sont responsables de la cohésion et des propriétés électriques d'un solide. Cette distinction entre électrons de cœur et de valence est somme toute artificielle, et doit rester flexible, selon les circonstances (on pourra être amené à parler d'états "semi-cœur" pour des calculs de type FP-LAPW par exemple). Cependant, nous utiliserons ici, dans cette

description de l'approximation de Born-Oppenheimer, cette notation à fin de simplification. De même, le terme "ion" sera utilisé indifféremment pour le noyau avec ou sans les électrons de cœur.

On décrit ci-après l'hamiltonien (équation I.1 pour la description générale et équations I.2 à I.4 pour les descriptions détaillées :

$$H_{\text{complet}} = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{ion-el}} \quad (\text{I.1})$$

On parle alors d'électrons de conduction.

avec :

$$\begin{aligned} H_{\text{ion.}} &= H_{\text{ion.cin.}} + H_{\text{ion-ion}} \\ &= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} V_{\text{ion-ion}}(R_{\mu} - R_{\nu}) \right] \\ &= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \frac{Z_{\text{val},\mu} Z_{\text{val},\nu}}{|R_{\mu} - R_{\nu}|} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

et :

$$\begin{aligned} H_{\text{el.}} &= H_{\text{el.cin}} + H_{\text{el-el}} \\ &= \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

et enfin :

$$\begin{aligned} H_{\text{ion.-el.}} &= \sum_{\mu} \sum_i V_{\text{ion.-el.}}(r_i - R_{\mu}) \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\text{val},\mu}}{|r_i - R_{\mu}|} \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

Ces descriptions sont valables pour les sous-systèmes ionique et électronique, ainsi que pour le couplage ionique-électronique. Les notations employées sont les suivantes :

- M_{μ} et m désignent respectivement les masses des ions et des électrons.
- R_{μ} et r_i sont les vecteurs positions respectifs des ions et des électrons.

- $Z_{val,\mu}$ est le nombre d'électrons de valence qu'apporte le μ -ième ion. Ce nombre équivaut au nombre atomique de l'ion diminué de son nombre d'électrons de cœur.
- $H_{x.cin.}$ est un opérateur à un centre relatif au terme d'énergie cinétique. De même, H_{x-y} est un opérateur à deux centres (x et y) traduisant l'interaction entre la (ou les) particule(s) x et la (ou les) particules y .

Les premiers termes des membres de droite des équations I.2 et I.3 contiennent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons, et les seconds termes, les interactions paritaires. Toutes les interactions sont des interactions de Coulomb électrostatiques.

Pour une meilleure lisibilité, nous noterons l'ensemble des coordonnées ioniques comme $\{\mathbf{R}_\mu\}$, et l'ensemble des coordonnées électroniques : $\{\mathbf{r}_i\}$.

On peut alors écrire, d'après les équations I.1 à I.4 :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \mathbf{H}_{ion.}(\{\mathbf{R}_\mu\}) + \mathbf{H}_{el.}(\{\mathbf{r}_i\}) + \mathbf{H}_{ion-el.}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

I. 2. 2.2. Approximation adiabatique

Il est évident que dès que l'on envisage de calculer les états électroniques d'un système, on se trouve face au problème posé par l'hamiltonien I.1 qui contient à la fois les composantes ioniques et électroniques.

L'équation de Schrödinger qui doit être résolue s'écrit donc :

$$\mathbf{H}\Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \tilde{\mathbf{E}}_\gamma \Phi_\mu(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \quad (\text{I.6})$$

où l'indice γ désigne les différents états propres $\Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$, et $\tilde{\mathbf{E}}_\gamma$ le spectre des énergies propres.

Cette équation I.6 pose un problème insolvable (du fait du nombre de variable), et impose de ce fait une approche menant à un découpage effectif des problèmes ioniques et électroniques. C'est dans ce cadre qu'intervient l'approximation de Born-Oppenheimer, dite aussi approximation adiabatique ^[7]. Elle est basée sur le fait que, physiquement, les électrons sont bien moins massifs que les noyaux (on rappelle que le proton a une masse de $1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$, le neutron de $1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et l'électron de $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, c'est-à-dire que l'on a

un rapport de masse entre le noyau et le cortège électronique qui est de l'ordre de $\frac{\text{noyau}}{\text{cortège}} \approx 1836$). On peut également comparer les vitesses (qui sont liées aux masses), et qui sont de l'ordre de 10^8 cm/s pour les électrons, et de l'ordre de 10^5 cm/s [8].

Ce rapport implique que, lorsque les noyaux ne sont pas loin de leurs positions d'équilibre, les électrons suivent le mouvement ionique de manière adiabatique. On peut aussi dire que, à l'échelle de temps du mouvement électronique, les ions semblent être fixes. Dans le même temps, la distribution électronique additionne un nouveau terme dans le potentiel d'interaction entre ions.

On peut justifier l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cadre de la théorie des perturbations, dans laquelle le paramètre d'expansion réduit est le rapport de la masse "électronique" à la masse "ionique". Le lecteur qui voudra approfondir cette notion, que l'on ne développera pas ici, pourra le faire en se référant à la littérature [9].

Puisque la dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on considère pour la suite que les ions occupent des positions **fixes**, et on résout ainsi l'équation de Schrödinger pour le problème électronique, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} H_{el,0} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) &= (H_{el} + H_{ion-el.}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (I.7)$$

où $\tilde{\alpha}$ désigne les différentes solutions du système électronique ; solutions qui sont des états propres de $H_{el,0}$, orthogonales et normalisées comme des fonctions réelles. Cc est une conséquence du potentiel réellement perçu par les électrons. On notera que les positions des noyaux sont toujours parties intégrantes de l'hamiltonien $H_{el,0}$, des fonctions d'onde électroniques $\Psi_{\tilde{\alpha}}$ et des énergies $E_{\tilde{\alpha}}$. Cependant, elles ont ici fonction de *paramètres*.

Comme les solutions à l'équation de Schrödinger I.7 forment une base complète, on peut développer les solutions Φ_α de l'équation de Schrödinger I.6 liée à l'hamiltonien complet (équation I.1) dans les états électroniques $\Psi_{\tilde{\alpha}}$, c'est-à-dire :

$$\Phi_\alpha(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \quad (I.8)$$

En combinant cette équation I.8 avec l'équation I.7 et l'équation de Schrödinger I.7 pour le problème électronique, on obtient :

$$\begin{aligned}
& H\Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= (H_{ion.} + H_{el.}) \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= H_{ion.} \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&\quad + \sum_{\tilde{\alpha}} E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \tilde{E}_\gamma \Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \tag{I.9}
\end{aligned}$$

En incluant l'identité suivante, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
& H_{ion.} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_\mu^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu \\ \mu \neq \nu}} V_{ion-ion}(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \right] \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) H_{ion.} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&= -\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \left[(\nabla_\nu^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})) \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right. \\
&\quad \left. + 2\nabla_\nu \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_\nu \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right] \tag{I.10}
\end{aligned}$$

On peut alors écrire l'équation I.10 sous la forme ci-après :

$$\begin{aligned}
& H \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \sum_{\tilde{\alpha}} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) H_{ion.} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&\quad - \sum_{\tilde{\alpha}} \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \left[(\nabla_\nu^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})) \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right. \\
&\quad \left. + 2\nabla_\nu \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_\nu \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right]
\end{aligned}$$

$$+\sum_{\tilde{\alpha}} E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \quad (\text{I.11})$$

On multiplie alors à droite par $\Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\})$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient :

$$\begin{aligned} & \left\langle \Psi_{\tilde{\alpha}'}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) | \mathbf{H} | \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \right\rangle \\ &= \sum_{\tilde{\alpha}} \left[\left(H_{ion} + E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \right) \delta_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}} + C_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \right] \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \\ &= \tilde{E}_{\gamma}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}'}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \end{aligned} \quad (\text{I.12})$$

$\delta_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}$ est le symbole de Kronecker et l'opérateur $C_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\})$ est donné par :

$$\begin{aligned} & C_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_{\mu}\}) \\ &= -\int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \\ & \quad \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_{\nu}} \left[\left(\nabla_{\nu}^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \right) + 2 \nabla_{\nu} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \cdot \nabla_{\nu} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Dans les développements ultérieurs, on utilisera les méthodes de Ziman ^[10]. On distingue les termes non diagonaux des termes diagonaux et on écrit pour les seconds :

$$\begin{aligned} & \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) 2 \nabla_{\nu} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \\ &= \nabla_{\nu} \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) = \nabla_{\nu} Q_{el} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Où Q_{el} est la charge électronique contenue dans l'état $\Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\})$. De plus, on notera que les électrons sont étroitement liés à "leurs" ions et, en conséquent, les fonctions d'onde électroniques dépendent à la fois des coordonnées électronique et des ioniques *via* les différences vectorielles $\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{\nu}$. On peut dès lors écrire pour le premier terme de l'équation I.13 :

$$\begin{aligned} & \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \frac{\hbar^2}{2M_{\nu}} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \\ &= \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \frac{\hbar^2}{2M_{\nu}} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\mu}\}) \end{aligned}$$

$$= \frac{m}{M_v} \int d^3 \{r_i\} \Psi_{\bar{\alpha}}^* (\{r_i, R_{\mu}\}) \frac{\hbar^2}{2M_v} \nabla_j^2 \Psi_{\bar{\alpha}} (\{r_i, R_{\mu}\}) \quad (I.15)$$

qui est juste l'énergie cinétique des électrons multipliée par un facteur $\frac{m}{M_v}$. Tant que le rapport des masses électronique et ionique est de l'ordre de 10^{-3} ou 10^{-4} , ce terme est petit comparé aux énergies thermique et peut être alors négligé.

Les éléments non-diagonaux de l'opérateur $C_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}(\{R_{\mu}\})$ est entièrement ignorés. On a lors seulement les termes diagonaux à prendre en compte dans l'équation I.12, et on obtient alors :

$$(H_{ion.} + E_{\bar{\alpha}.}(\{R_{\mu}\})) \varphi_{\gamma.\bar{\alpha}}(\{R_{\mu}\}) = \tilde{E}_{\gamma.}(\{R_{\mu}\}) \varphi_{\gamma.\bar{\alpha}}(\{R_{\mu}\}) \quad (I.16)$$

qui est l'équation de Schrödinger pour les états ionique. L'hamiltonien exprimé dans cette équation I.16 est la résultante de la somme de l'hamiltonien "ionique" $H_{ion.}$, donné dans l'équation I.2 et du "potentiel" $E_{\bar{\alpha}.}(\{R_{\mu}\})$, qui est l'énergie totale du système électronique exprimée comme fonction des positions ioniques. Dès que les ions sont en mouvement, cette énergie est modifiée et ajoute une contribution adiabatique à l'énergie du système. Cependant, ce terme additionnel, bien que dépendant des fonctions d'onde électronique tant que les réarrangements des électrons dans les conditions de conductivité normale affectent seulement les états proches de l'énergie de Fermi.

Enfin, on notera que les ions entrent dans l'équation de Schrödinger I.7 pour les états électroniques à leurs positions instantanées, alors qu'au contraire, dans l'équation I.16 qui détermine les états ioniques, on considère la distribution électronique moyenne. Ceci reflète la différence, déjà présentée, entre les échelles de temps des mouvements électroniques et ioniques. En résumé, il est possible, grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, de s'occuper du problème électronique en considérant les ions comme restant à positions fixes.

Néanmoins, même le seul hamiltonien $H_{el,0}(\{r_i, R_{\mu}\})$, qui détermine les fonctions d'onde électroniques, constitue toujours un problème difficile, qui attend de plus grandes simplifications.

On doit cependant garder à l'esprit que l'hamiltonien *total* ne se réduit pas à $H_{el,0}(\{r_i, R_{\mu}\})$.

Comme l'approximation de Born-Oppenheimer ne considère et n'affecte seulement que l'énergie cinétique des ions, on a toujours à tenir compte de l'interaction ion-ion. Bien que l'on puisse considérer $H_{ion-ion}$ comme une "simple" constante que l'on somme aux énergies électroniques, sa forme détaillée (équation I.2) devient importante dès que l'on a à considérer des intégrations sur un réseau cristallin, par exemple, qui ne peuvent converger que grâce à la

neutralité électronique de chaque maille unitaire. « On pourra, pour plus de précisions sur ce point, se référer au traitement du gaz d'électrons homogène » ^[11]. Ces affirmations mènent par conséquent à l'hamiltonien :

$$H_0 = H_{ion.-ion.} + H_{el.} + H_{ion.-el.} \quad (I.17)$$

dans lequel les contributions "unitaires" sont données par les équations I.2, I.3 et I.4. C'est à partir de ce hamiltonien que les calculs dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont effectués.

I. 2. 3. Le problème mono-électronique

Selon S.F. Matar, ouvrage "Propriétés de structures électroniques des matériaux magnétiques". Dans l'approximation de Born-Oppenheimer séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons, une description complète d'un système quantiques à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondant : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de Schrödinger comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de 1023 (les calculs pouvant s'effectuer sur une mole de matière, le nombre d'Avogadro N étant 6.02.1023). En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations et le recours à des approximations s'impose.

Dans la suite de ce chapitre, on s'efforcera de guider le lecteur dans les différentes approches conduisant in fine à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (communément appelée DFT).

I. 2. 3.1. Approximation de Hartree (électrons libres)

Il est assez évident de reconnaître que si l'étude d'un atome léger (c'est-à-dire faisant partie de premières périodes, comme le carbone, l'azote ou le bore) et de son cortège électronique reste assez simple, celle des atomes plus lourds (systèmes pouvant comporter une centaine d'électrons) s'avère beaucoup plus complexe, avec des rapprochements entre orbitales atomiques et des effets relativistes (dus aux noyaux) à prendre en compte ^[12].

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient alors presque intuitif de chercher une

méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.18})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.19})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans (I.19) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.19) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. Mais revenons pour l'instant sur la définition du potentiel.

I. 2. 3.2. Formulation du potentiel effectif

Dans (I.19) le choix du potentiel $V(\mathbf{r})$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$\mathbf{V}_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{I.20})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$: on peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel

électrostatique moyen $\mathbf{V}_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par le terme direct :

$$\mathbf{V}_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I.21})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$\mathbf{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_H(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.22})$$

I. 2. 4. équation d'onde dans l'approche de Hartree

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.22), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.24})$$

La relation entre densité et potentiel est obtenue par l'équation de Poisson : $\Delta V_H = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0$; où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Le grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I. 2. 4.1. Approximation de Hartree-Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. On peut ainsi introduire la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I.25})$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b . la fonction $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques. Ceci parce que les électrons sont des fermions (particules de spin demi-entier, contrairement aux bosons de spin entier² et obéissent à une statistique (distribution) de Fermi-Dirac.

I. 2. 4.2. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. Il implique que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même

spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir, mais que nous pouvons considérer *ad hoc* comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèle qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à $+\frac{1}{2}e^3$ est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech} .

Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock 'HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de la majorité des méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques, grâce à ses réussites confirmées dans ce domaine depuis plusieurs décennies ^[13]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec l'ajout de la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions tel que celui donné dans l'équation (I.18).

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée par le remplacement des fonctions d'onde monoélectroniques construites comme combinaisons linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de r_i modulées des ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (I.25). Suivant une procédure variationnelle

$$-\sum_j \int \frac{d^3\mathbf{r}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.26})$$

(cf. plus haut) la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

Les équations de Hartree-Fock (I.26) diffèrent de celles de Hartree par l'introduction du terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire par rapport aux fonctions ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

I. 2. 4.3. Problème de la corrélation, trou de coulomb

On vient de d'écrire l'échange par une séparation spatiale entre les électrons de même valeur de spin (i.e., entre spins \uparrow d'une part et spins \downarrow d'autre part, illustrée par trou de Fermi). Qu'en est-il des électrons de spin opposés (c'est-à-dire entre spins \uparrow et spins \downarrow) ?

Dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock, rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace, i.e. ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants, et peuvent par conséquent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées de manière dissymétrique. Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (bien que dans des méthodes HF plus récentes les corrélations puissent être extrapolées à partir de calculs effectués par dynamique moléculaire). De ce qui a été formulé précédemment, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock (dans le cadre de calculs non relativistes) :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (I.27)$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative. Donc tout comme on a postulé l'existence d'un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles (\uparrow ou \downarrow) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être "imaginé" pour les électrons de spins opposés (\uparrow , \downarrow) car les mouvements de ceux-ci sont corrélés par des interactions coulombiennes. Intuitivement, le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà observée, mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé.

Etant entendu que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélation, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières quantités dans un terme que l'on qualifiera de E_{XC} (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale E_{exacte} que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC} \quad (I.28)$$

En écrivant de manière *ad hoc* que la variable considérée est la densité électronique ρ , qui elle-même dépend de la position définie par le vecteur \mathbf{r} , on en arrive à l'expression de

l'énergie telle qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle densité (électronique) (DFT) :

$$E_{exacte}[\rho(r)] = E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{I.29})$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{XC}[\rho(r)]$.

I. 3. Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas ^[14] et Fermi ^[15]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham ^[16].

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

I. 3. 1. L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique.

Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires $d^3\mathbf{r}$ (soit implicitement dv), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante⁵. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif v_{eff} doit être une fonction de \mathbf{r} variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $\frac{1}{k_F}$, c'est-à-dire devant resté dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme \mathbf{k}_F .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux :

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \quad (\text{I.30})$$

ainsi que par l'action électrostatique des électrons en \mathbf{r}_2 sur ceux en \mathbf{r}_1 . S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{I.31})$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentiel dû à v_{ext} étant quant à lui à un centre ou monoélectronique (il faut ici noter le parallèle avec la remarque formulée dans l'approche de Hartree) :

$$E_v = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.32})$$

En effet, $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ donne un terme bi-électronique⁶ :

$$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \quad (\text{I.33})$$

Difficile à calculer. Pour ce faire, le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi.

Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (\text{I.34})$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree (I.21) mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation.

I. 3. 2. La méthode X_α

Le précédant aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode X_α de Slater formulée en 1951 ^[17]. Elle développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.35})$$

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 [18] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [19].

Avec la méthode X_α , Slater [17] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [28]), est donné par :

$$V_x(r) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.36})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est *local*. Deuxièmement, il a été démontré [20] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode HF. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes type DFT décrites ci-dessous se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système. La preuve de cette assertion ne vint qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [2].

I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le développement des méthodes de calcul de structure de bande pendant les trois dernières décennies a été basé sur plusieurs approches théoriques permettant de modéliser la structure cristalline d'un solide :

- L'approximation de Born-Oppenheimer (1927), qui consiste en un découplage des degrés de liberté électronique et du réseau, ce qui permet de traiter le comportement "muffin-tin" qui divise le solide en sphères atomiques avec un potentiel de symétrie et un espace interstitiel sans structure ;
- La théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenberg, Kohn et Sham qui fournit les moyens de transformer le problème à un corps avec un potentiel effectif ;

- Une méthode développée par Andersen dans les années 70 ^[21] qui permet de lever la dépendance énergétique de la solution de Schrödinger par un développement de Taylor autour d'une énergie fixe. Cette approximation forme la base de plusieurs méthodes dites "linéarisées".

On peut considérer l'équation de Schrödinger comme une équation d'Euler-Lagrange d'un problème variationnel consistant à rechercher les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie totale pour un potentiel donné. Afin de résoudre ce problème on développe la fonction d'onde dans un jeu de fonctions de base puis on fait varier ces fonctions et leurs coefficients de développement. Le choix de la base caractérise les méthodes différentes comme ASW (Augmented Spherical Wave), LMTO (Linearized Muffin Tin Orbitales), etc.

I. 4. 1. Avant Propos

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham ^[2] présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une des bases théoriques pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques . . .) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Cette idée de l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (approche de Thomas-Fermi ^[14,15] mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham en 1965. On notera qu'il est relativement aisé d'utiliser la densité électronique qui ne dépend que des 3 coordonnées spatiales pour décrire un système d'électrons ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système sans spins et de 6N variables pour un système magnétique, tâche impraticables. Enfin, malgré sa formulation exacte dans sa nature du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables sont susceptibles d'être obtenus. C'est-à-dire, que la DFT est fiable si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Mais on verra dans la suite de cette annexe que c'est une tâche bien ardue car la fonctionnelle "énergie totale" n'est pas connue, et tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une

vingtaine d'années est de proposer des fonctionnelles et de les éprouver par les grandeurs observées pour des systèmes réels. Néanmoins, on signalera que la DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire.

I. 4. 2. L'expression de la DFT

Dans l'expression DFT, il y a le terme F de fonctionnelle. On peut décrire l'action d'une fonctionnelle sur une fonction comme sa transformation en un scalaire ; ainsi la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. On exprime, en formulation générale la fonctionnelle F par : $F[\rho(r)] = \int \rho(r) dr$.

La fonction entre les crochets droits exprime ici la densité électronique en \mathbf{r} : $\rho(r)$. On écrit l'hamiltonien général (équation I.37) dans l'approximation de Born-Oppenheimer, i.e. en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes comme étant composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétiques (équation I.38), potentielle (équation I.39) et celle d'interaction de Hartree (équation I.40).

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U} + \mathcal{V} \quad (\text{I.37})$$

$$\mathcal{T} = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (\text{I.38})$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i) \quad (\text{I.39})$$

$$v_{ei-el}(r_i - r_j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.40})$$

La DFT consiste alors à écrire cette même expression pour l'énergie du système étudié en considérant deux théorèmes centraux.

I. 4. 2.1. Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe v_{ext} donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (\text{I.41})$$

où:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.42})$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du troisième terme de l'égalité, soit : $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. En fait, tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction (nous retrouvons les équations (I.38) à (I.39) pour les parties énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ et celle de répulsion coulombienne (terme de Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.43})$$

Le troisième terme de l'égalité E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation), apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond par conséquent pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *ab initio*.

Par conséquent dans sa formulation la DFT est exact, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Néanmoins nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

I. 4. 2.2. Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ceci sous-tend le principe variationnel.

L'opérateur de la densité d'électrons est défini comme :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{I.44})$$

d'où on obtient la densité électronique en formant $\langle \Phi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle$; $\langle \Phi |$ étant un vecteur ket d'un état à plusieurs corps. On peut écrire l'équation d'onde pour des fonctions monoélectroniques :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3 r_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.45})$$

Puis, en appliquant la procédure variationnelle à $E[\rho]$ on aboutit à l'équation de Kohn - Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{I.46})$$

C'est une équation de Schrödinger pour une particule avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + 2 \int v_{el-el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d^3 r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.47})$$

où

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.48})$$

est le potentiel d'échange-corrélation qui contient tous les effets "multi-corps". Enfin dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on arrive à un problème dit autocohérent ou *self consistent*. L'équation de Kohn-Sham est résolue d'une manière itérative selon un schéma proposé ci-dessous.

I. 4. 3. La fonctionnelle d'échange et de la corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que

deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I. 4. 3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- ❖ Les effets d'échange –corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- ❖ La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.49})$$

dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.50})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.51})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.52})$$

où : $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{I.53})$$

avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I.54})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder ^[22], et a été donnée par Perdew et Zunger ^[23] par :

$$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{I.55})$$

$$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{I.56})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham ^[2], Hedin et Lundqvist ^[24] et Perdew et Wang ^[25].

I. 4. 3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA):

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (I.57)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA ^[26,27] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et *al.* (1991) ^[28] et Perdew et *al.* (1996) ^[29] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang ^[30].

I. 4. 3.3 Autre améliorations

L'échange tel qu'il est obtenu dans le cadre de la LSDA est considéré localement, Ceci peut constituer une sérieuse limitation dans la mesure où cet échange englobe en réalité tous les sites du réseau tel qu'il est décrit dans l'approximation Hartree-Fock. Pour cette raison des approches nouvelles visent à obtenir des fonctionnels hybrides impliquant l'échange dans l'approximation HF, Cependant leur implantation dans des méthodes de calcul est encore à un stade expérimental.

I. 5. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.54) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{I.58})$$

où les $\Phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure I. 2**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.59})$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.58).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.60})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

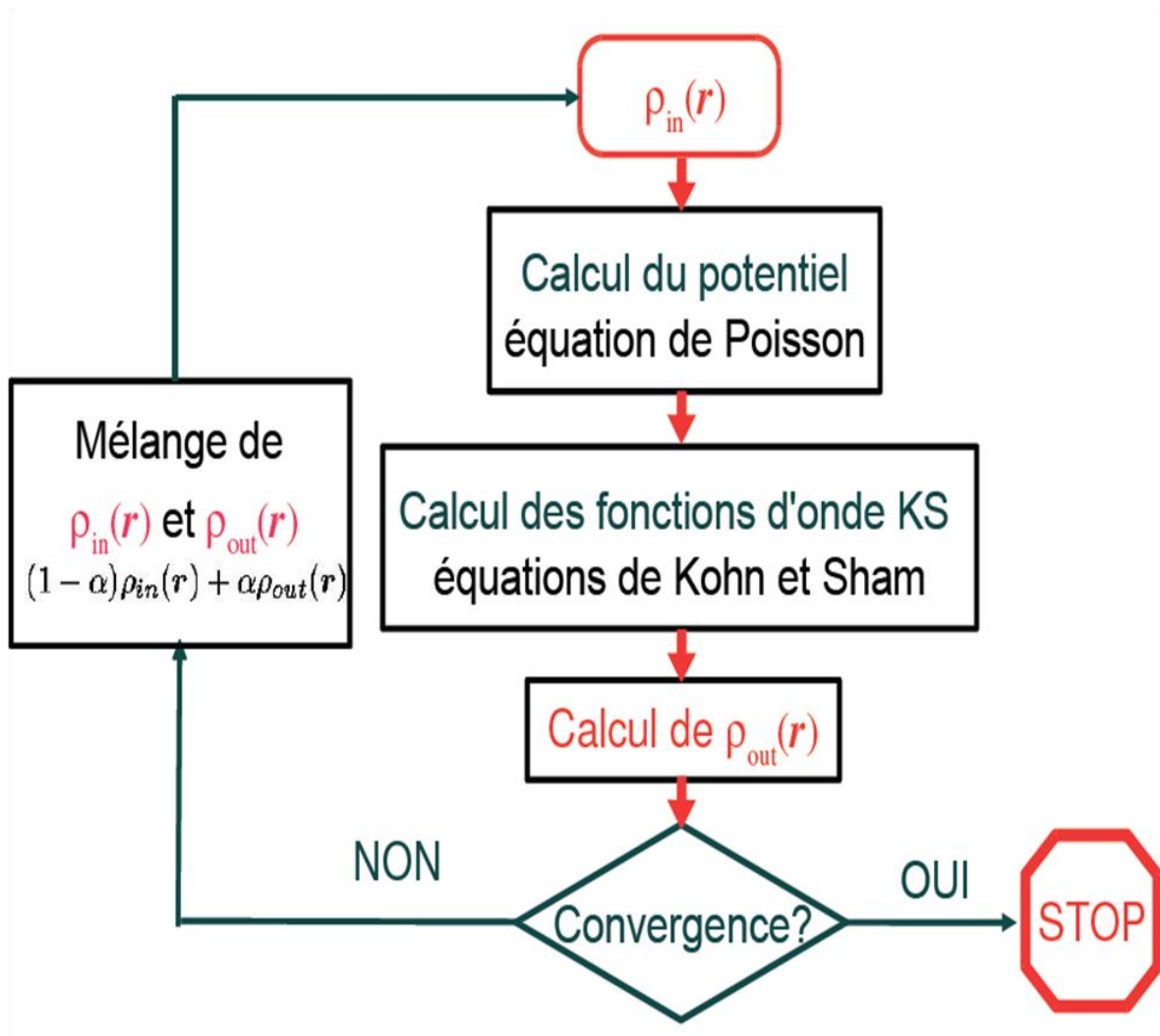


Figure I. 2: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I. 6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I. 6. 1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[31, 32], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^[33] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s - p des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) ^[34] et la méthode de la fonction de Green de Korringa ^[35], applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen ^[21]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I. 6. 2. La méthode APW

Slater expose la méthode des ondes planes augmentées (APW : augmented plane wave) dans son article ^[34]. 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 muffin-tin 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 muffin-tin et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure I. 3**).

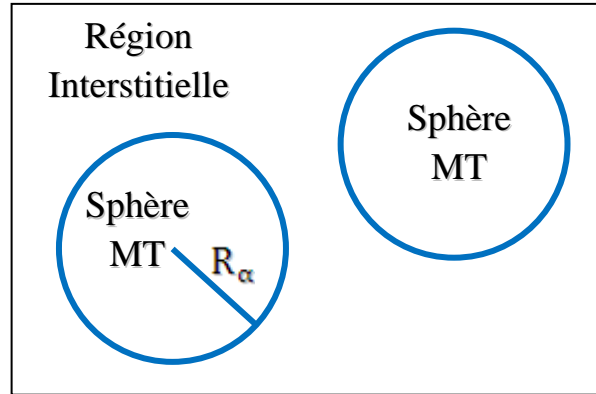


Figure I. 3: Potentiel MuffinTin.

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

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I. 61)$$

Où :

R_α : représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : sont 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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I. 62)$$

Où :

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I. 62) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère ^[36] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r \cdot U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r \cdot U_2}{dr^2} \quad (I. 63)$$

Où :

U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement construit en utilisant l'équation (I.63) 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_1 est 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 $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (I.64)$$

L'origine est pris au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_1 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 (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 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 (I.64). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, 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 ^[21]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I. 6. 3. La méthode LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearised Augmented Plane Wave), développée par Andersen ^[21], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^[34-38].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson ^[39] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure la sphère} \end{cases} \quad (I. 65)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW).

I. 6. 4. Principe de la méthode 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 $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I. 63) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (I. 66)$$

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

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I. 67)$$

Sachant que les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. 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 APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (I.68)$$

Où :

$O[(E - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. 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 LAPW 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 muffin-tin ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler ^[40] 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_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , 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 ^[41] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

I. 6. 5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas s'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a la même l .

I. 6. 6. 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 muffin-tin à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère muffin-tin. 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.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cut-off G_{\max} des ondes planes dans la sphère de muffin-tin pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha \times G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha \times G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

I. 6. 6. 1. Les Fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad (\text{I. 69})$$

Où :

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_1(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_1 est :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] r\dot{U}_1(r) = rU_1(r) \quad (I.70)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1^2(r) dr = 1 \quad (I.71)$$

U_1 est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.67) de la forme :

$$h_1 \dot{U}_1 - E \dot{U}_1 = U_1 \quad (I.72)$$

En utilisant la condition de normalisation (I.68), il apparaît immédiatement que la fonction U_1 et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1(r) \dot{U}_1(r) dr = 0 \quad (I.73)$$

La fonction \dot{U}_1 est normalisée :

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_1(r) dr \quad (I.74)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_1'(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1'(R_\alpha)] = 1 \quad (I.75)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} U_1'(E, r) = \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial r} \\ \dot{U}_1(E, r) = \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_1 sous la forme :

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta \dot{U}_1(E) + \dots \quad (I.76)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_1(r)$, soit $\|\dot{U}_1\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_1 . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson ^[21] quand :

$$\|\dot{U}_1\| |E_1 - E| \leq 1 \quad (\text{I. 77})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_1 appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_1(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker ^[42].

I. 6. 6. 2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relatives sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des \mathbf{k} points ^[43].

La modification relativiste consiste à remplacer (I. 70) et (I. 71) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon ^[43] (voir aussi Rosicky ^[44], Wood et Boring ^[45], Takeda ^[46], Macdonald ^[47]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{I. 78})$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\begin{cases} \alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \\ \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (\text{I. 79})$$

Si Ψ sont les vecteurs propres de \mathbf{HD} , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{I. 80})$$

Où :

Φ : est appelé la grande composante de la fonction d'onde.

χ : est appelé la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\chi \quad (\text{I. 81})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad \text{I. 61}$$

À partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I. 82})$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{I. 83})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} pV = Vp - i\hbar\nabla V \\ (\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \end{cases}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla\nabla\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{I. 84})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L} \cdot \vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I. 85})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. À cause de ce dernier terme, Ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (I.86)$$

Et on a les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (I.87)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (I.88)$$

Avec :

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (I.89)$$

Où :

k : est le numéro quantique relativiste donné par l et j ,

$\chi_{k\mu}$: est l'opérateur de spin,

M : est la masse.

c : est la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (I.87) et (I.88) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_k + \frac{2}{r}g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2}g_k \right] - \frac{V'g'_k}{4M^4c^2} + Vg_k - + \frac{k+1}{4M^4c^2}V'g'_k = Eg_k \quad (I.90)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k = l$ ou $k = (l + 1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon ^[43] (voir aussi Rosicky ^[44], Wood et Boring ^[45], Takeda ^[46], Macdonald ^[47]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc}g'_k \quad (I.91)$$

Cette équation qui donne, compte tenu de l'équation (I.89)

$$f_k = \Phi_k + \frac{1}{2Mc r}(k + 1)g_k \quad (I.92)$$

A partir de l'équation (I.70), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\Phi'_l = -\frac{2}{r}\Phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_l \quad (I.93)$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (I. 91) et (I. 92) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (I. 86) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\Phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 94})$$

D'où l'équation (I. 94), écrite avec les nombres quantiques lm devient:

$$\Psi_{lms} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{I. 95})$$

Où :

χ_s : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I. 92) et (I. 93) Louks [48] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = rg_l \\ Q_l = rc\Phi_l \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \\ Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \end{cases} \quad (\text{I. 96})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-\frac{2Z}{c}]^{1/2} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad (\text{I. 97})$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)p$ est alors ajouté à l'équation (I. 96). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\begin{cases} P'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \\ \dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \end{cases} \quad (\text{I. 98})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de

matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans première équation (I.96) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \epsilon_{lms}\langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{u'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (I.99)$$

Où, la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{u'} (4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'}N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (I.100)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \\ S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \end{cases} \quad (I.101)$$

$$(I.102)$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.99) et (I.101) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

I. 6. 6. 3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de muffin-tin.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} \exp i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} \quad (I.103)$$

$$\text{Avec : } \mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{k}_n$$

Cette équation peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin.

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (I.104)$$

Où :

Ω : est le volume de la cellule.

k : est le vecteur d'onde.

k_n : est un vecteur du réseau réciproque.

À l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (I. 105)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_{lm}(k_n) \\ a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr}\right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_{lm}(k_n) \\ b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l (d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \end{array} \right. \quad (I. 106)$$

Si en tien compte tenu de l'équation (I. 75), notre équation (I. 106) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U_l j_l(n)] \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_l(k_n) = [U_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \end{array} \right. \quad (I. 107)$$

Où : $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

I. 6. 7. Détermination des potentiels

I. 6. 7. 1. La résolution de l'équation de poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{I. 108})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann ^[49] et Weinert ^[50] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{I. 109})$$

Et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{I. 110})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{I. 111})$$

Où :

r : est la coordonnée radiale.

r_α : la position de la sphère α

R_α : le rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{I. 112})$$

Le potentiel interstitiel VPW a été trouvé directement par intégration de (I. 111)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{I. 113})$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (I. 114)$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (I. 115)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad (I. 116)$$

Où, les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

I. 6. 7. 2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la (Figure I. 4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [51, 52].

Mattheiss [53] a utilisé la formule de Wigner [54] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1+12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (I. 117)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

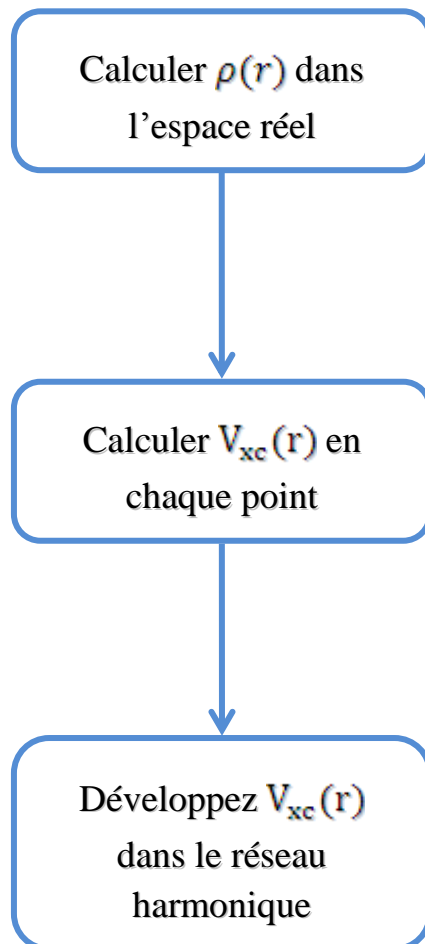
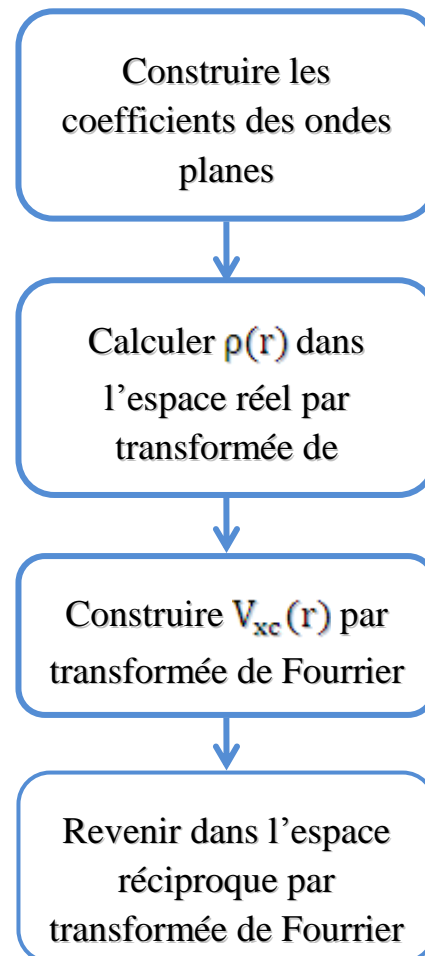
A l'intérieure des sphères*Dans les régions interstitielles*

Figure I. 4: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

I. 6. 7. 3. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle ^[55] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\Psi = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\mathbf{G}}) \quad (\text{I. 118})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de muffin-tin.

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = E S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{I. 119})$$

simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$\begin{cases} S_{GG'} = \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle \\ H_{GG'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)\cdot r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') & (I. 120) \\ H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)\cdot r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)\cdot r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] & (I. 121) \end{cases}$$

Dans l'expression de S_{GG} les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles où T est l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique VNS .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

I. 7. 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 [21]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l 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 $4f$ [56, 57] et les éléments des métaux de transition [58, 59]. 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.

I. 7. 1. Les Fenêtres d'énergie multiple

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_i [53-58]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure I. 5**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_i 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_1 et \tilde{U}_1 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.

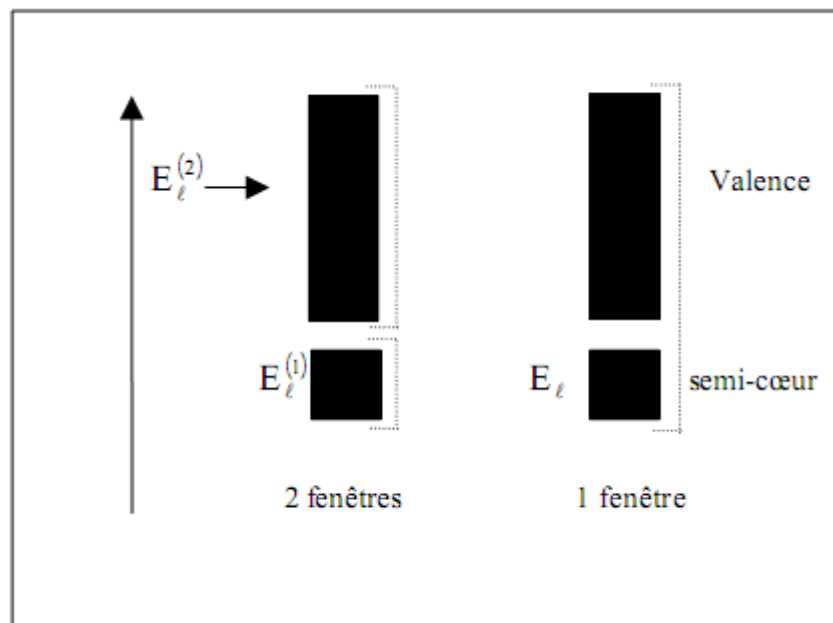


Figure I. 5: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

I. 7. 2. Le développement en orbitales locales

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 ^[60], Petru ^[61] et Schanghnessy ^[62]. Récemment Singh ^[63] 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.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (I. 122)$$

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.

I. 7. 3. Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (I. 123)$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti-liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (I. 124)$$

Où:

$\Psi_{n,k}$: est la fonction d'onde de l'électron de valence.

n : est l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans des différentes directions et plans cristallographiques.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes ^[64] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \Phi_{G',k,j}^* \Phi_{G,k,j} e^{i(G-G').r} \quad (I. 125)$$

Où:

r : est le vecteur limité aux régions interstitielles.

$\Phi_{G, k, j}$: étant les coefficients du vecteur propre de la $j^{\text{ème}}$ bande.

$W(k, j)$: représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} [& b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) \\ & + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r)] Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (I. 126)$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G) \\ B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G) \end{cases}$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

I. 8. Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Schwarz et leurs collaborateurs ^[65]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures ^[66], les minéraux ^[67], les surfaces

des métaux de transition ^[68], les oxydes non ferromagnétiques ^[69], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique ^[70].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 ^[71], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k ^[72]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure I. 6). Les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

I. 8. 1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN: Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN: il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

I. 8. 2. Calcul auto-cohérent (self-consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0: génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

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

LCORE: Calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

I. 8. 3. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

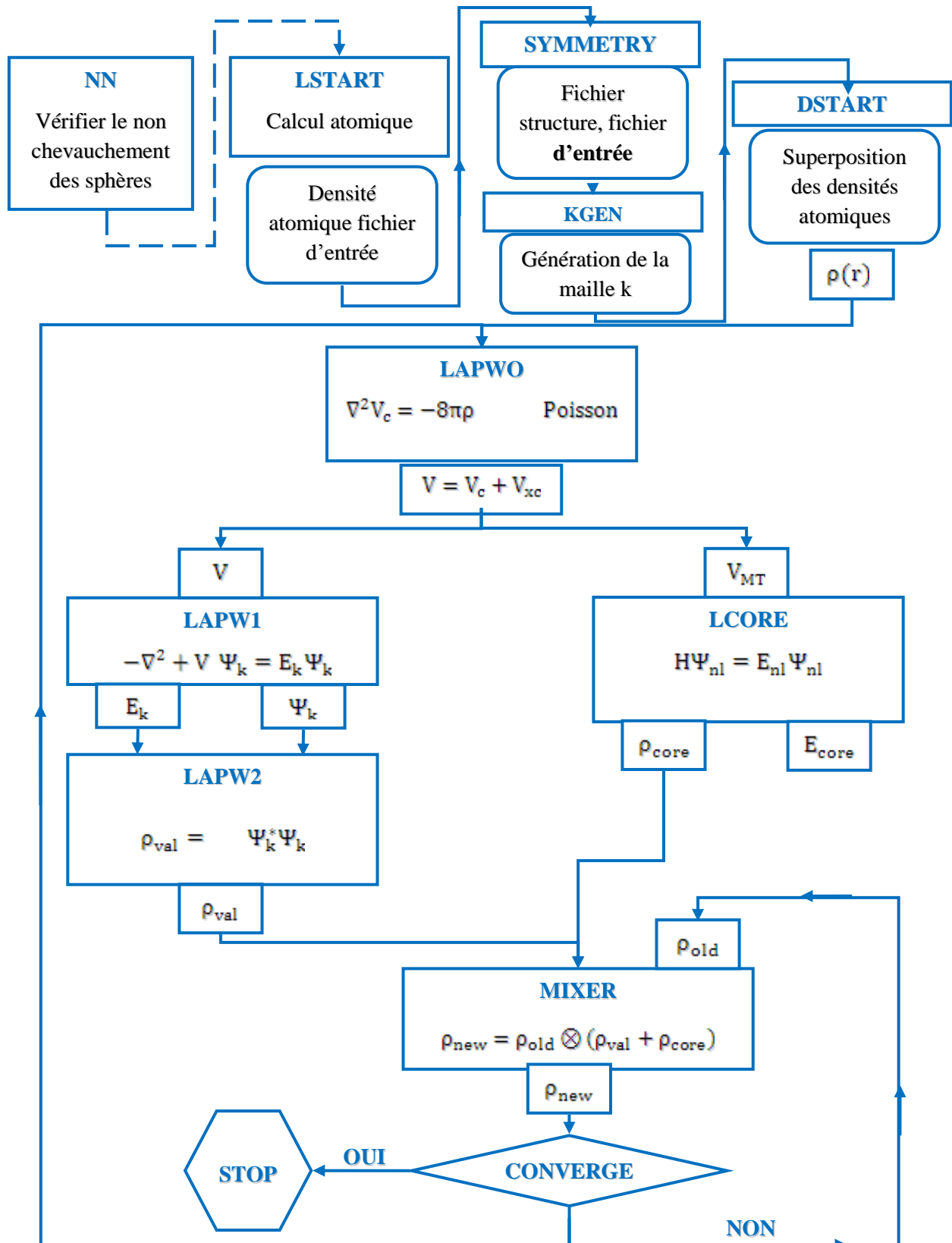


Figure I. 6: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

Bibliographie

- [1] L. de Broglie, *Ann. Physik.* **3**, 22 (1925).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [3] E Schrödinger, *Ann. Physik.* **79**, 361 (1926).
- [4] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **117** 610 (1928).
- [5] W. Koch, M.C. Holthausen, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [6] X. Blase, *DFT – Les fondements*, Ecole SEMAT (2000).
- [7] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leiprig)*. **84**, 457 (1927).
- [8] G.A. Alers , R.Neighbours, H.Sato, *J. Phys. Chem. Solids.* **13**, 40 (1960).
- [9] A.R. Williams, J. Van, W. Morgan, *J. Phys. C* **7**, 37 (1974).
- [10] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge (1972).
- [11] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Paris (1998).
- [12] V. Vallet, *L'actualité chimique, mensuel.* (n°260), 3-11 (2003).
- [13] A. Szabo and N.S. Ostlund, New York (1989).
- [14] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [15] E. Fermi, *Phys.* **48**, 73 (1928).
- [16] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [17] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [18] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466-2468 (1972).
- [19] R. Gáspár, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263-85 (1954).
- [20] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, Springer-Verlag (1992).
- [21] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [22] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **B 23**, 5048 (1980).
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [24] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [26] K. Burke, J.P. Perdew and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **109**, 3760 (1998).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [28] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [29] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [30] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [31] J. P. Perdew in . *Academie Verlag*, Berlin, 11(1991).

- [32] F. Bloch. Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [33] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [34] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [35] J. Koringa, Physica. **13**, 392 (1947).
- [36] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [37] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [38] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry. **1**, 35 (1964).
- [39] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).
- [40] J. Kubler and T. Takeda, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [41] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [42] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [43] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [44] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [45] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [46] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [47] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [48] T. L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [49] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [50] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [51] R. C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU **17**, 93 (1969).
- [52] A. D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [53] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [54] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [55] W. Kohn, Phys. Rev. **74**, 1763 (1948).
- [56] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [57] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [58] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [59] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [60] L. Smrcka, Czech, J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [61] J. Petru and L. Smrcka, Czech, J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [62] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671 (1987).
- [63] D. J. Singh, « Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method », Kluwer Academic, Washington (1994).

- [64] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [65] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [67] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist. **81**, 545 (1996).
- [68] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [69] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [70] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna (1997).
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Wien, Austria (2001).

II.1. Introduction

Bien que les oxydes de phosphore de métaux de terres rares LnFePO , où Ln est un lanthanide, étaient synthétisés en 1995 ^[1], ce n'est qu'en 2006 que la supraconductivité près de 5K a été découverte dans LaFePO ^[2]. L'augmentation de la température critique supraconductrice T_c près de 26 K dans le composé dopé de Fluor, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ^[3], a suscité beaucoup d'enthousiasme et de nombreuses publications sur ce qui est maintenant reconnu comme une nouvelle classe de supraconducteurs à base de Fer à haute température.

L'existence de la supraconductivité est basée sur la formation dynamique de paires d'électrons, alors que l'antiferromagnétisme apparaît par ordre statique de spin. C'est la raison pour laquelle on croit fortement que les deux phénomènes sont en compétition. La suppression de la supraconductivité assure l'ordre antiferromagnétique et son existence annule l'antiferromagnétisme. Au début de 2008, la situation a totalement changé depuis la découverte d'un supraconducteur à base de Fer par Y. Kamihara et *al* ^[4] dans le composé SmFePO qui présente une température de Curie T_c en dessous de 3 K et une température de Néel T_N à 5 K, indiquant la coexistence de la phase magnétique et supraconductrice en dessous de 3 K.

Toutes les familles de ces matériaux ont montré une physique similaire dans la compréhension du mécanisme de la supraconductivité à haute température critique puisqu'elles présentent une ressemblance dans ces structures cristallines (deux blocs communs Fe-Pn et La-O) ^[1]. Cependant, X. Yang et *al*. ^[5] ont montré que le composé parent non dopé LaFeAsO est un métal antiferromagnétique à basses températures. La supraconductivité apparaît dans ce composé que par voie du dopage contrairement au composé parent non magnétique supraconducteur LaFePO ^[2]. Cette découverte a déclenché une intense activité de recherche sur la supraconductivité dans ce genre de systèmes. Alors des études comparatives entre les mêmes types de pnictures de Fer RTPnO peuvent nous fournir des concepts préliminaires relatifs sur les phénomènes en jeu tels que l'émergence et/ou la suppression de la supraconductivité et de magnétisme. Une exception a été signalée par M. G. Holder et *al* ^[7] dans cette famille de matériaux, où ils ont montré que le composé CeFePO se comporte comme un matériau non magnétique et non supraconducteur en utilisant la technique expérimentale ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy).

D'un point de vue macroscopique, tous les pnictures de Fer présentent la même topologie de la surface de Fermi. Cette dernière est constituée de cinq feuilles (cinq bandes coupent le niveau de Fermi), Alors comment peut-on expliquer cette large diversité dans les propriétés magnétiques et supraconductrices? Les chercheurs ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et ont confirmé que les états Ce-4f s'hybrident avec les états Fe-3d_{3z²-r²} près du niveau de Fermi (E_F) ce qui annule l'ordre supraconductrice ^[6]. Donc chaque changement de la phase supraconductrice ou magnétique est associé à des changements dans les propriétés électroniques et plus précisément, la contribution spécifique des orbitales atomiques au voisinage du niveau de Fermi, qui se présente comme un facteur clé pour interpréter la physique du mécanisme de la supraconductivité à haute température critique dans les pnictures de Fer. D'autre part, Il a été constaté que l'angle de liaison Fe-Pn-Fe est inversement proportionnelle à la température de Curie ^[7, 8]. Ils ont montré également que le paramètre interne de la structure cristalline joue un rôle primordial dans le changement de la structure de bande et par conséquent la surface de Fermi ^[7, 8].

L'approximation de la densité locale (LDA) a prouvé son efficacité à travers une description détaillée de la structure de bande au voisinage du niveau de Fermi dans ces systèmes. Elle a montré également un changement systématique entre la surface de Fermi et la température critique. Il est important de mentionner que les résultats des calculs de la structure de bande sont corrélés directement avec les données ARPES.

Dans ce chapitre, nous focalisons notre attention sur la dépendance de certaines propriétés électroniques et magnétiques avec le mécanisme de la supraconductivité dans les pnictures à base de Fer de type RTPnO. La première section présente un débat profond sur la coexistence entre la phase magnétique et supraconductrice dans ces systèmes et en second lieu, nous avons étudié la supraconductivité à travers les indications significatives retirées de la structure de bande et de la surface de Fermi.

II. 2. Etude du magnétisme dans les pnictures de Fer

Les propriétés magnétiques du FeSC (supraconducteur à base de Fer) sont très riches et loin d'être complètement comprises. Dans cette partie, nous discuterons en détail le rôle important des états $4f$ de terre rare dans la coexistence du magnétisme avec la supraconductivité.

Cette section est consacrée à l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques des composés LaFePO et SmFePO. Nous présentons tout d'abord un état de l'art des travaux théoriques puis nous décrivons notre étude en discutant nos résultats.

Premièrement nous avons bien reproduire le bon état fondamental d'équilibre des composés LaFePO et SmFePO l'aide d'un calcul *ab initio* pour donner preuve au phénomène coexistence magnétisme supraconductivité afin de calculer leurs propriétés électroniques et magnétiques, telles que la structure de bandes, la densité d'états, et la surface de Fermi. Puis nous comparons les résultats des deux composés pour mieux comprendre l'influence des états $4f$ du samarium sur le mécanisme de la supraconductivité à la présence du magnétisme.

II. 2. 1. Etat de l'art

Les propriétés des pnictures de Fer dont les propriétés magnétiques et la supraconductivité dépendent de manière cruciale de la présence des orbitales $3d$ au niveau de Fermi. L'étude de la supraconductivité a déjà une longue histoire. De nombreuses études théoriques basées sur la théorie de la densité fonctionnelle, ont examiné notre système paramagnétique LaFePO. S. Lebegue ^[9] a étudié la structure électronique du composé supraconducteur LaFePO en utilisant le code VASP par le biais de la structure de bandes et la surface de Fermi. Ces conclusions son en bon accord avec les travaux de V. Vildosola et *al.* ^[10]. Une étude comparative *ab initio* a été réalisée par R. Che et *al.* ^[11]; ces auteurs on confirmé que les méthodes tous-électrons sont très fiables pour ce genre de composés et que ce matériau ne forme pas un ordre magnétique à longue portée. Un autre groupe de chercheurs ^[12] a étudié aussi les interactions d'échange sui favorisent l'ordre supraconducteur. En plus, une étude employant la fonctionnelle LDA ^[13] montre un état fondamental anti ferromagnétiques pour des couplages forts et un état itinérant pour des couplages faibles. Ensuite, un article de R. Thomale et *al.* ^[14] présentent une étude comparative entre les deux supraconducteurs LaFePO et LaFeAsO en utilisant une méthode analytique. D'autre part, la structure électronique du composé LaOFep a été étudiée sous l'effet de la pression par Y.

Yang et *al* ^[15]. Il est important de déclarer que à notre connaissance il n'y a aucun travail théorique sur le composé SmFePO et notre étude de la structure électronique reste purement prédictive.

II. 2.2. Structure cristallographique

À basse température, les deux composés LaFePO et SmFePO se cristallisent dans la structure tétragonale d'un prototype "ZrCuSiAs"^[1] avec un groupe de symétrie P4/nmm ($\neq 129$). Cette structure est constituée des couches de Fe-P et La-O (ou Sm-O) arrangées alternativement suivant l'axe c, telle que présentée dans la Figure II.1.

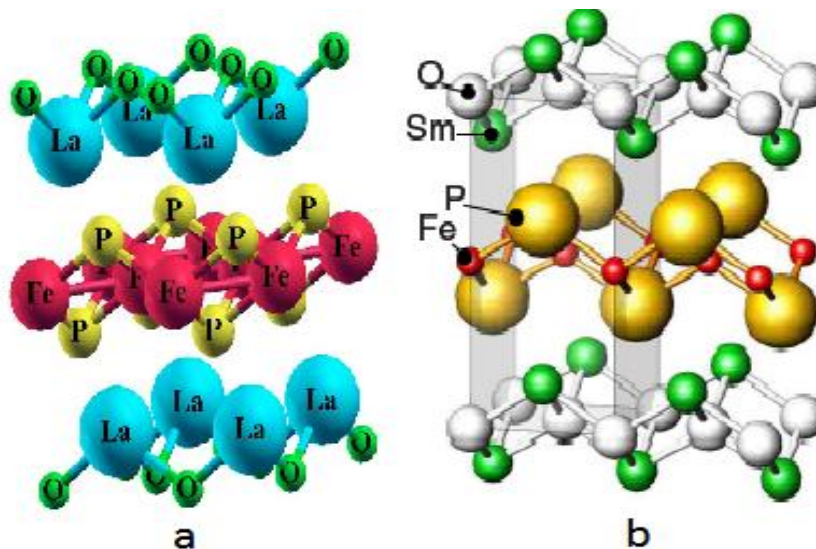


Figure II.1 : la structure cristalline type ZrCuSiAs de LaFePO et SmFePO ^[9, 4]

La structure cristalline est donc relativement simple, elle comporte huit atomes dans la cellule unitaire et deux paramètres internes dans les positions des atomes du Fe et La. Dans cet environnement (Figure II.2), les atomes de Fer sont liés par quatre atomes de Phosphore dans une géométrie tétraédrique distordue, deux différents angles de liaison P-Fe-P étant observés à l'aide de diffraction des rayons X ^[1, 2]. De plus, les atomes de lanthane sont entourés par quatre atomes de phosphore et de quatre atomes d'oxygène dans un anti-prisme carré déformée, tandis que les atomes d'oxygène ont quatre voisins d'atome La disposés dans un tétraèdre.

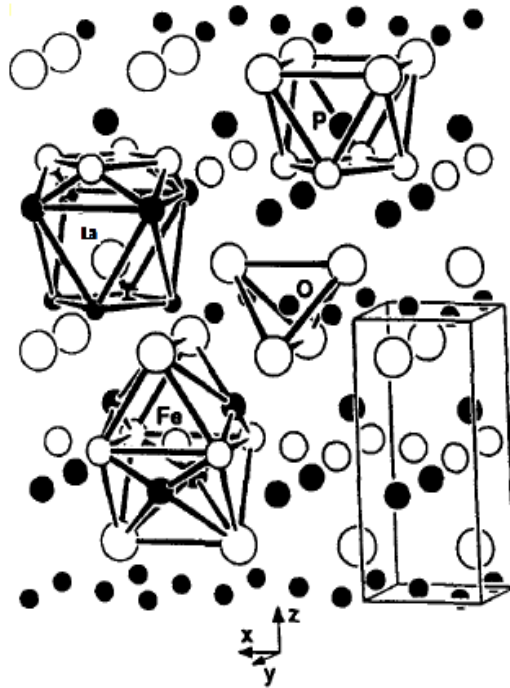


Figure. II.2 : Structure cristalline et les coordonnés polyèdres dans LaFePO ^[1]

Les positions atomiques des 8 atomes de base sont listées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 – Les position atomiques de la structure tétragonale de type *1111*.

Atome	Wickoff	Coordonnées réduites
O	2a	(0.75, 0.25, 0.00), (0.25, 0.75, 0.00)
Fe	2b	(0.75, 0.25, 0.50), (0.25, 0.75, 0.50)
P	2c	(0.25, 0.25, z_P), (0.75, 0.75, $\frac{1}{2}+z_P$)
La, Sm	2c	(0.25, 0.25, z_R), (0.75, 0.75, $\frac{1}{2}+z_R$)

II. 2.3. Détail de calcul

Dans notre calcul nous avons utilisé une méthode *ab-initio* qui est la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total FP-L/APW+*lo* ^[16] basée sur la DFT ^[17]. Nous avons effectué un calcul scalaire semi-relativiste (le couplage spin-orbite n'est pas pris en considération). Dans un premier temps, le potentiel d'échange et de corrélation a été traité

par l'approximation LDA [18] et nous avons utilisé l'approche LDA+ U [19] pour décrire la répulsion électron-électron associée à la bande $4f$ partiellement rempli de l'ion terre rare Sm.

Il est important de signaler que cette simulation est faite dans le cadre du code Wien2k qui est basé sur la méthode FP-LAPW+ lo . Dans cette méthode, les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrés tels que les rayons muffin-tin, les points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (k -points), l'énergie cutt-off des ondes plane de la région interstitielle ($R_{MT} * K_{MAX}$)..., pour atteindre un certain degré de convergence. Ces paramètres sont illustrés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Les paramètres d'entrés utilisés dans nos calculs.

Détail de calculs		
RMT	La/Sm	2.5
	Fe	2.0
	P	1.8
	O	1.5
$R_{mt} * K_{max}$	RFePO	8
K-points	LaFePO (NM) / SmFePO (AFM)	12*12*5=84 / 6*4*6=56
Configuration électronique	R : cœur /valence	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁿ
	Fe: cœur /valence	[Ne]3s ² /3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²
	P : cœur /valence	[Ne]/ 3s ² 3p ³
	O : cœur /valence	[He]/ 2s ² 2p ⁴

II. 2.4. Stabilité magnétique des composés LaFePO et SmFePO

Plusieurs types d'ordres magnétiques ont été postulés pour décrire l'état fondamental. Notamment, l'ordre paramagnétique "PM", l'ordre ferromagnétique "FM", l'ordre antiferromagnétique Checkerboard (Néel) "AFM_ch" et l'ordre antiferromagnétique Stripe "AFM_st", Ces ordres sont illustrés dans la Figure II.3. Dans notre cas, le matériau LaFePO contient seulement un élément magnétique le Fer alors que le composé SmFePO contient le Fer et le Samarium.

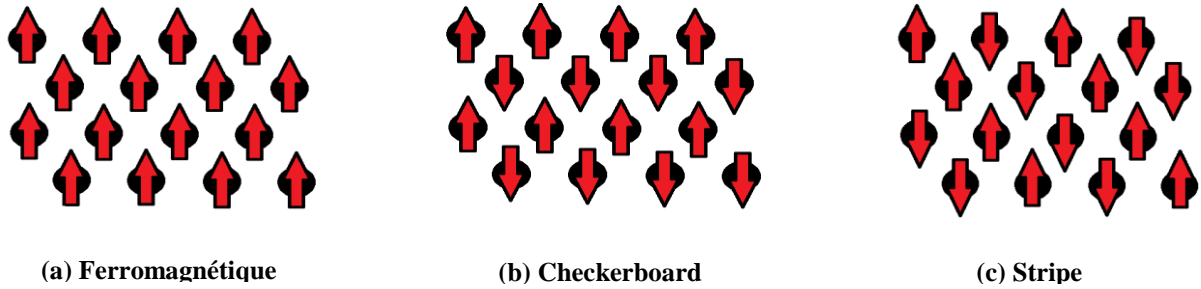


Figure II.3: La représentation schématique de l'arrangement de spin de l'élément Fe dans les états : (a) FM, (b) AFM_ch, (c) AFM_st du composés RFePO [20].

Dans le premier cas, nous avons trois différents états magnétiques possibles : FM, AFM_st et AFM_ch. Cependant, dans le cas du SmFePO, plusieurs ordres de spin peuvent avoir lieu tels que les configurations NM, FM et AFM de l'atome de Samarium et les configurations NM, FM, AFM_stripe et AFM_checkerboard de l'atome de Fer.

Les phases magnétiques nécessitent le doublement de la cellule tétragonale afin de pouvoir représenter l'ordre d'aimantation dans la cellule primitive. Il est techniquement possible de reproduire l'état paramagnétique, ferromagnétique ou antiferromagnétique avec une cellule unitaire normale, tandis qu'il faut une cellule unitaire doublée pour reproduire de l'antiferromagnétisme Stripes "AFM_st" et l'antiferromagnétisme Checkerboard "AFM_ch". La Figure II.4 présente les différents ordres de spin dans les deux cas.

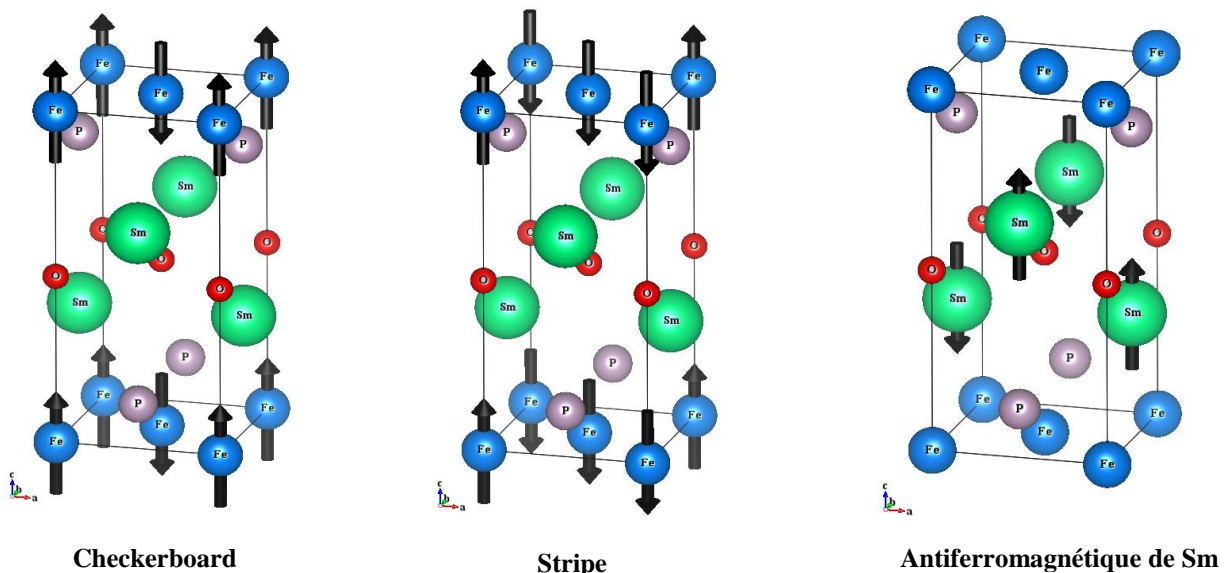


Figure II.4 : L'ordre de spin dans la maille élémentaire de type 1111.

II. 2. 5. L'optimisation des différents états magnétiques

Pour une meilleure analyse de la dépendance de l'énergie du système à l'arrangement de spin des atomes magnétique dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace de $P4/nmm$ en utilisant la LSDA et LSDA+ U ($U_{\text{eff}} = 7$ eV), nous avons optimisé les paramètres de réseau dans les différentes configurations magnétiques. La Figure II.5 représente la stabilité magnétique des composés LaFePO, SmFePO. Les calculs montrent que la phase non-magnétique devrait être la plus appropriée pour le composé LaFePO, ce qui est en bon accord avec l'expérience [9]. D'autre part, l'ordre magnétique [Sm: AFM, Fe: AFM_stripe] est le plus stable par rapport aux autres configurations dans le cas du composé SmFePO, ce qui est récemment confirmé par Y. Kamihara et al [4]. La Figure II.5 montre que le matériau LaFePO est non-magnétique, ceci est justifié par la superposition des courbes d'énergie des états ferromagnétique et non-magnétique. Dans le cas du composé SmFePO et en présence des orbitales 4*f* du Samarium, l'approximation de la densité locale (LDA) employée mène à une description incorrecte de la stabilité magnétique cela est due dues à la localisation incorrecte prévue des états 4*f*. Donc, il est nécessaire d'utiliser l'approximation LDA+ U pour décrire la forte corrélation des orbitales 4*f* de l'élément Sm, D'après la Figure II.5, cette approche prouve son efficacité dans ce genre de système et reproduit correctement la stabilité magnétique du composé SmFePO en comparant avec l'expérience [4].

En conséquence, l'étude des composés $R\text{FePO}$ où le R est un élément qui contient des orbitales 4*f* partiellement remplis nécessite l'addition du paramètre Hubbard U qui est un potentiel répulsive applicable seulement sur les états localisés, alors que les états 3*d* du Fer présentent un comportement itinérant où l'utilisation de la LDA est suffisante [13].

Il est important de signalé que les propriétés physiques du composé SmFePO seront étudiées en utilisant l'approximation d'échange-corrélation LDA+ U .

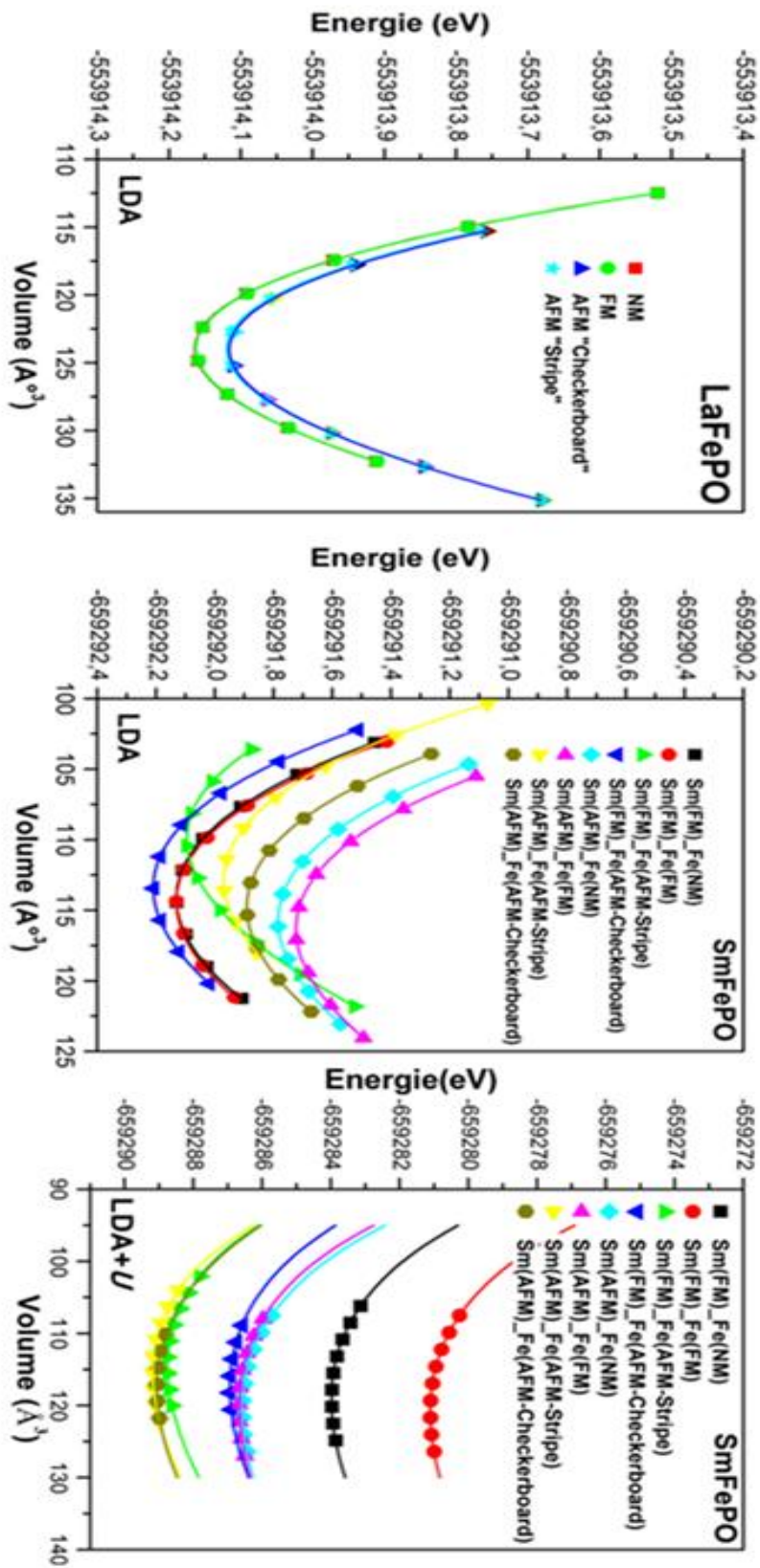


Figure II. 5. La stabilité magnétique des composés RFePO ($Ln=La$ et Sm).

Un certain nombre de propriétés inhabituelles sont observées même dans l'état normal dans les pnictides de Fer. Il est naturel de considérer que ces propriétés sont liées à l'apparition de la supraconductivité à haute T_c . L'une des origines de ces propriétés anormales à l'état normal est considérée comme le développement de fortes fluctuations de spin, qui conduit à des transitions de phase magnétique et structurale. Il est donc très important d'étudier l'excitation de spin et les quantités lié par des modèles théoriques. Pourtant, il y a eu un débat quant à savoir si l'origine du magnétisme peut être comprise comme un effet de la structure de bande et la surface de Fermi. Les calculs de l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) ont souvent été utilisés pour analyser théoriquement l'antiferromagnétisme du composé parent des pnictides de Fer ^[21].

Théoriquement, la relation entre l'antiferromagnétisme, la transition structurale et l'occurrence possible avec des changements associés dans l'orientation des orbitale atomique au niveau de Fermi reste un sujet de débat. Yildirim et *al.* ^[22] ont montré que la distorsion en réseau se produit dans l'état antiferromagnétique. Par l'approximation du champ moyen, Kubo et Thalmeir ^[23] ont considéré que l'ordre antiferromagnétique est obtenu quand l'une des deux ferro-orbitales dégénérées (d_{xz} et d_{yz}) a une grande occupation par rapport à l'autre au voisinage le niveau de Fermi. L'apparition de ces ferro-orbitales est accompagnée par une transition magnéto-structurale de la phase tétragonale paramagnétique vers la phase orthorhombique antiferromagnétique. Yang et *al.* ^[24] ont étudié les cinq orbitales de Fer par la méthode VMC (le vibrationnel Monte Carlo) et ont montré que seulement les orbitale d_{xz} , d_{yz} coupent le niveau de Fermi ce qui est observée dans les expériences ARPES ^[25, 26].

Dans cette partie, nous allons se focaliser sur le rôle important que présente ces ferro-orbitales dans l'apparition de la supraconductivité. Nous assurons par la suite une comparaison détaillée avec des études théoriques.

II. 2. 6. La structure électronique des pnictures de Fer

A l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité, on calcule les propriétés électroniques et magnétiques de nos deux composés : LaFePO paramagnétique et SmFePO antiferromagnétique de type stripe dans les deux structures tétragonale et orthorhombique respectivement, en utilisant deux approximations pour le potentiel d'échange corrélation : l'approximation de la densité locale LDA et la LDA+ U , qui diffère de la première par une correction de type Hubbard pour prendre en compte la corrélation forte des électrons de la couche 4*f* de l'élément terre rare.

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. La première zone de Brillouin pour, sont illustrées dans la Figure II.7.

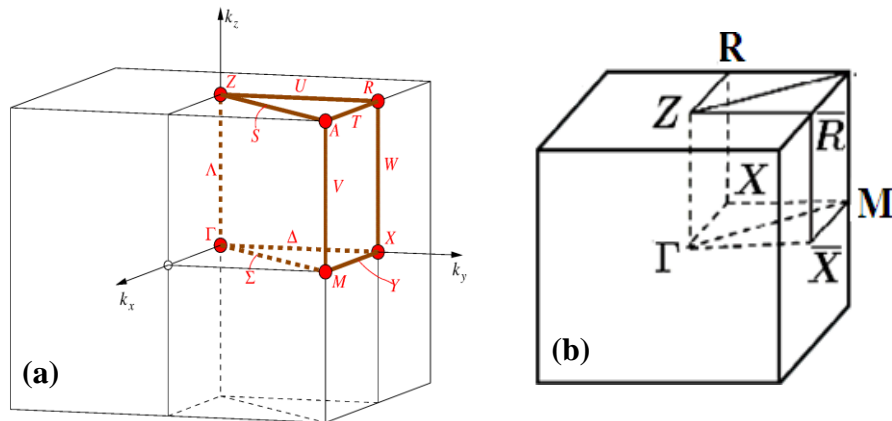


Figure. II.6 : la première zone de Brillouin de la maille primitive (a) Tétragonale et (b) orthorhombique des composés $R\text{FePO}$ ($R = \text{La}$ et Sm)

Les propriétés électroniques des pnictures de Fer (NM-LaFePO et stripe-AFM-SmFePO) calculées avec les paramètres de maille de l'état fondamental sont représentées et discutées dans ce qui suit. Dans tous nos calculs, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F .

III. 2. 6. a. Le composé paramagnétique LaFePO

La structure de bandes du composé NM-LaFePO est tracée dans la Figure II-7. D'après cette figure, la partie inférieure de la structure de bande est dominée par la bande s -P. Au voisinage du niveau de Fermi, un chevauchement de bande est localisé, ce dernier est dérivé principalement des électrons p -P et d -Fe. Il est clairement visible que le système NM-LaFePO présente un caractère métallique dû au chevauchement des bandes avec le niveau de Fermi.

Les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) avec La- $s/p/d$, Fe- $s/p/d$, P- s/p et O- s/p , en utilisant la LSDA du composé paramagnétique LaFePO sont montrées aussi dans la Figure II-7.

La région située entre -2 eV à 2 eV est dérivée des états Fe-3d qui représentent la principale contribution à la DOS, avec une contribution des états P-p. Pour les états variant de -2 eV à -6 eV en énergie, toutes les atomes contribuent à la DOS, alors que seulement les états des atomes Fe et P sont responsables de la structure autour de -11 eV. Aux énergies de liaison élevées (-14 à -20 eV), la DOS est composée exclusivement des états électroniques de l'entité LaO c.à.d les états La-p avec les états O-s dominant cette région. On note que les états La-5s sont plus profonds en énergie et ne sont pas représentés dans nos figures. Le fait que les états au niveau de Fermi sont dérivés principalement du bloc FeP confirme l'hypothèse ^[2] expérimentale que les porteurs de charge circulent dans la couche FeP.

En outre, il est à noter que les atomes La et O sont liés non seulement par une interaction ionique, mais aussi par une partie importante de covalence: les PDOS de lanthane et les PDOS d'oxygène partagent des structures communes autour de -19 eV, -14 eV, et -3 à -5 eV, ce qui évidemment résulte d'une interaction covalente entre les deux atomes. La même conclusion peut être tirée pour les atomes Fe et P, qui présentent des caractéristiques similaires de PDOS autour de -10 eV et autour de -3 eV. Donc, LaFePO est loin d'être un solide purement ionique comme on pouvait s'y attendre à première vue. Une faible interaction covalente entre les atomes La et les atomes de phosphore existe aussi, comme on peut le voir dans la valeur de la PDOS de La autour de -10 eV correspondant à une hybridation avec les états P-s. Cette hybridation La-P peut aussi éventuellement être localisée autour de -3 eV mais elle est plus hypothétique puisque tous les atomes contribuent à la DOS à cette énergie.

Il est important de signaler qu'il existe un concept utile pour comprendre la structure électronique des systèmes en couches, c'est le concept de construction par bloc. ^[27-28] Il permet de comprendre la structure électronique d'un solide en calculant séparément la structure électronique de chaque bloc, et ensuite étudier comment le transfert de charge et les effets de l'hybridation vont modifier leurs propriétés lors de la création du solide à partir de ces blocs séparés.

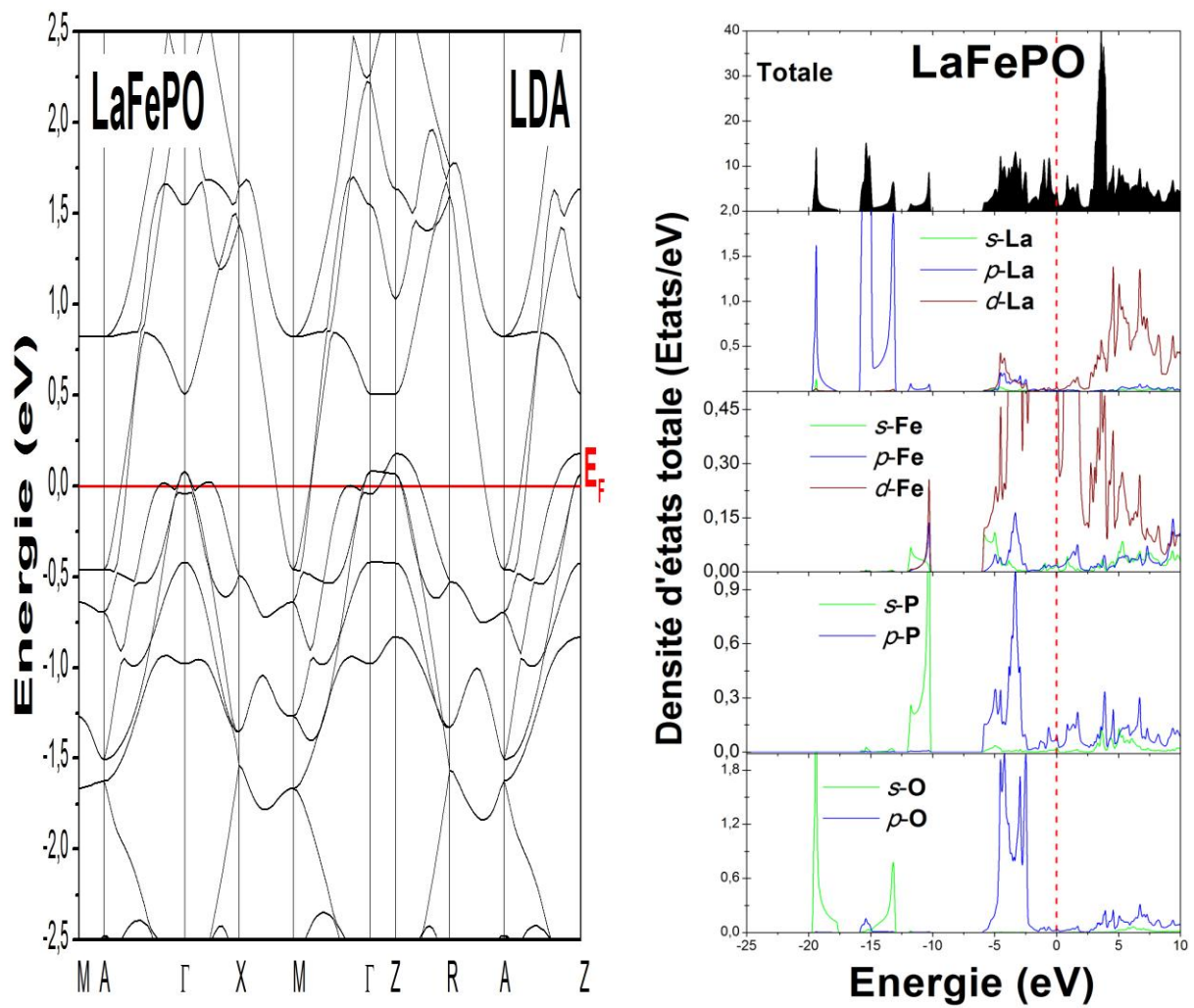


Figure II. 7 Structure de bandes et les densités d'états du composé paramagnétique LaFePO dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle LDA.

La densité de charge totale de valence est calculée par l'approximation LDA pour le composé LaFePO dans le plan (110) contenant des atomes différents et est présentée dans la Figure II. 8.

La densité de charge montre que le caractère covalent de la liaison est dominant, cela est confirmé par les liaisons La-O et Fe-P. Cette fonctionnalité est compatible avec les densités d'états partielles PDOS, dans la Figure II. 7, en montrant l'importance des hybridations (d -La/ p -O) et (d -Fe/ p -P) associée aux liaisons La-O et Fe-P respectivement. Une redistribution importante de la charge de la liaison dans la région interstitielle est également considérée.

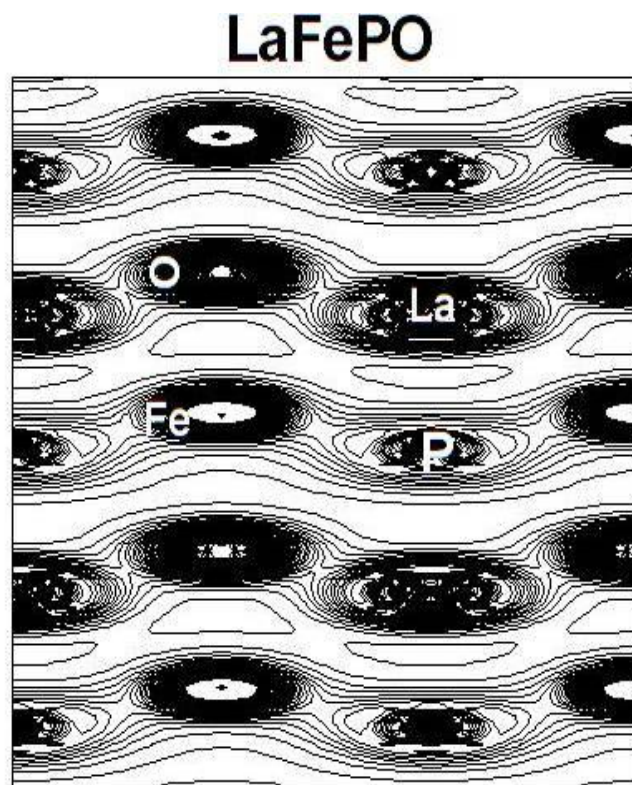


Figure II. 8 Les contours de la distribution de charge de valence du composé non magnétique LaFePO calculés avec l'approximation LDA.

II. 2. 6. b. Le composé antiferromagnétique SmFePO

Dans une première étape et pour comprendre les propriétés électroniques et magnétiques du composé SmFePO, les calculs de la structure électronique sont réalisés. Nous notons que les présents calculs ont été effectués en utilisant les deux approches LDA et LDA+ U .

Comme mentionné ci-dessus, la LDA a rencontré plusieurs problèmes en décrivant le magnétisme du métal de terre rare. Alors, beaucoup de questions se posent sur la nature et le rôle des corrélations électroniques dans ces matériaux. La Figure II. 9 présente la structure de bande le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin du composé SmFePO en utilisant les deux approches.

Nous constatons que la LDA donne les états localisés f -Sm à l'énergie de Fermi, donnant lieu à une forte dégénérescence. Nous observons que l'effet du champ cristallin sur les bandes $4f$ -Sm dans le cas de la LDA est assez faible et en fait, difficiles à identifier l'hybridation.

A partir de la LSDA+ U , les bandes $4f$ sont encore très plates mais elles sont divisées en plusieurs niveaux énergétiques sous l'effet du champ cristallin et de l'interaction coulombienne U . Les bandes de s -P se situent aux plus basses énergies de la bande de valence. Des bandes très plates qui proviennent des électrons $4f$ -Sm occupent les régions entre -6.0 eV et -4.0 eV et entre 0 eV et 3.0 eV pour les spins majoritaires et la région entre 8.0 eV pour les spins minoritaires. La caractéristique importante de la structure de bande près de niveau de Fermi E_F est localisée : le caractère d -Fe s'hybride avec les bandes p -P.

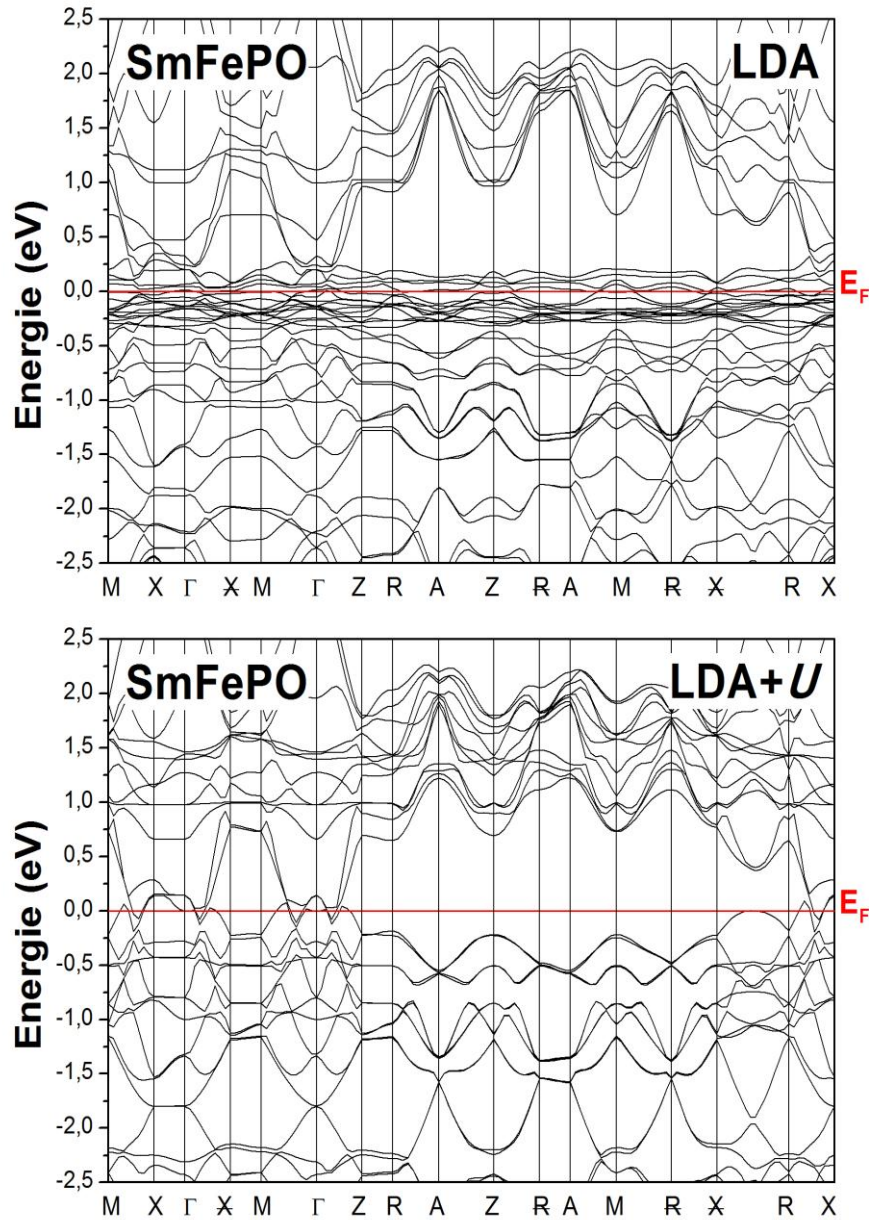


Figure II. 9 Structures de bandes du composé antiferromagnétique SmFePO dans la structure orthorhombique, calculées avec la fonctionnelle LDA et LDA+ U .

La densité d'états totale et partielle du composé SmFePO est présentée dans la figure (Figure II. 10). Il est clair que les états, qui sont approximativement situés entre -2,0 eV et le 2 eV, proviennent des états d -Fe et de p -P. Les états liants, comme ils sont représentés dans cette figure, sont largement dominés par s - p -O, s - p -P, d -Fe et f -Sm, tandis que les états anti-liants sont dominés par les états d - f -Sm et d -Fe. En dessous du niveau de Fermi, les pics d -Fe et de p -P montrent des signes de forte hybridation, alors que les autres contributions sont faibles. En comparant les DOSs des deux composés étudiés, on remarque clairement que le composé SmFePO conserve le même réarrangement des états que celui du composé LaFePO et préserve donc les mêmes conclusions. Le seul changement réside dans l'apparition des états Sm- f au niveau de Fermi ce qui influe directement sur l'hybridation Fe-P.

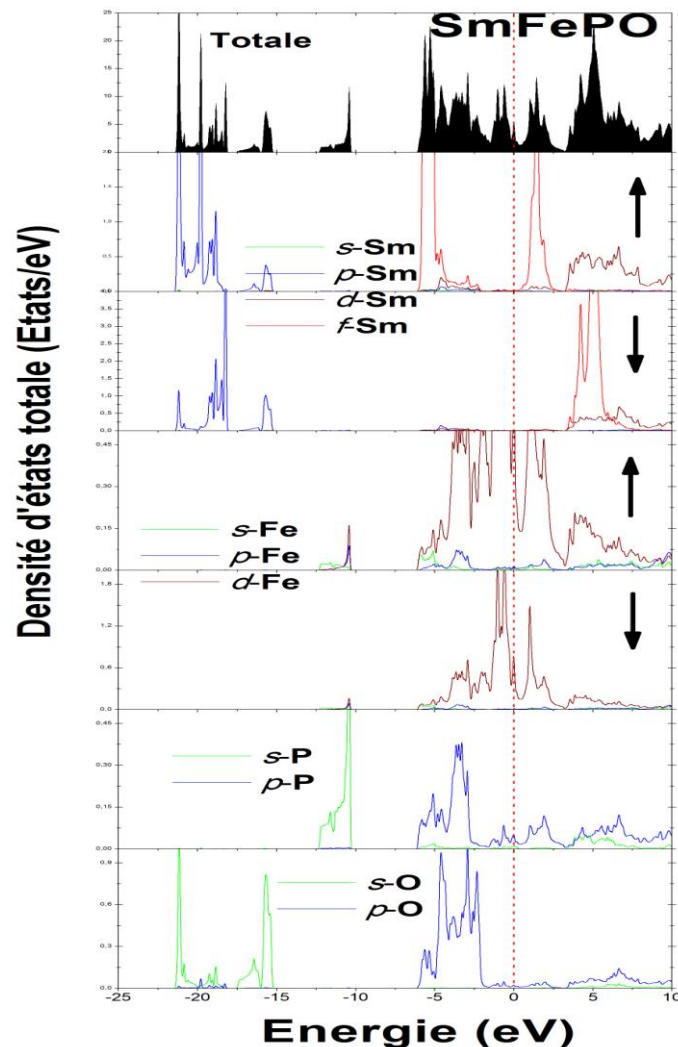


Figure II. 10 Densités d'états du composé antiferromagnétique SmFePO dans la structure orthorhombique, calculée avec la fonctionnelle LDA+ U .

Les calculs LDA+ U du moment magnétique locale de l'atome Sm est de l'ordre de 4.98512 μ B et celui de l'atome de Fer est de l'ordre de 0.0989 μ B.

La distribution de la densité de charge et de la densité de spin correspondante est représentée dans la Figure II. 11 dans la structure orthorhombique suivant le plan (011). La liaison covalente est prédominante et la majorité des moments magnétiques se trouvent sur les états 4*f* de l'élément terre rare (Sm) qui est le principal contributeur avec une très faible contribution des électrons 3*d* du Fer.

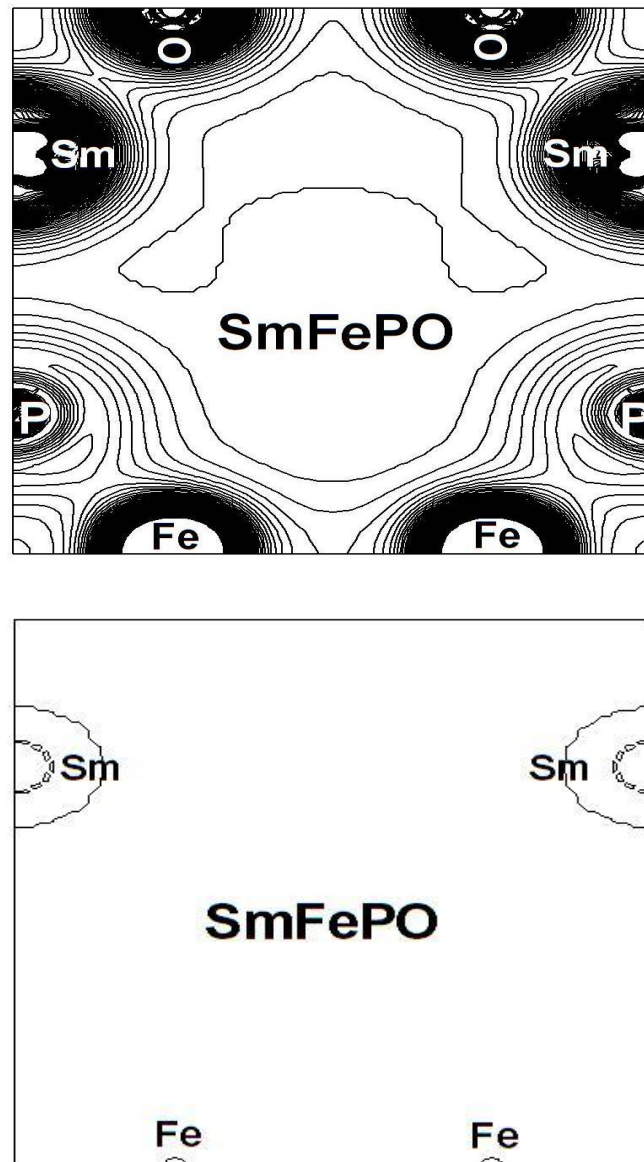


Figure II. 11 Les contours de la distribution de charge de valence du composé non magnétique SmFePO calculés avec l'approximation LDA+ U .

II.3. Etude de la supraconductivité dans les pnictures de Fer

Les composés supraconducteurs à base de Fer (Kamihara, 2008) ^[33] représentent la seconde classe de matériaux supraconducteurs en termes de température critique supraconductrice (T_c), juste derrière les cuprates supraconducteurs dont la température critique maximale atteint aujourd'hui 56K (Wang 2008) ^[29]. L'élément principal qui constitue ce genre de composée est l'atome de Fer et non pas l'atome de Cuivre comme dans le cas des cuprates. Cette situation soulève d'importantes questions fondamentales sur le phénomène de la supraconductivité dans ces matériaux. Il faut donc trouver un cadre théorique nouveau pour expliquer l'origine de la supraconductivité dans ces différents composés. Il est trivial que la supraconductivité résulte toujours de l'appariement des électrons en paires de Cooper, mais que l'interaction attractive entre électrons ne peut provenir des phonons du réseau, incapables de réaliser les températures critiques si élevées des supraconducteurs à base de Fe. La présence d'une phase magnétique à proximité de la phase supraconductrice a donné lieu à de nombreuses propositions d'un mécanisme électronique lié aux fluctuations de spin comme origine de l'appariement des paires de Cooper. Ce débat est toujours ouvert aujourd'hui.

Les études théoriques de la structure de bande ainsi que les résultats expérimentaux indiquent que les composés possèdent des porteurs de charge de type trou et de type électron. On représente schématiquement sur la Figure II-12 la structure électronique et les surfaces de Fermi d'un semi-métal compensé dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement.

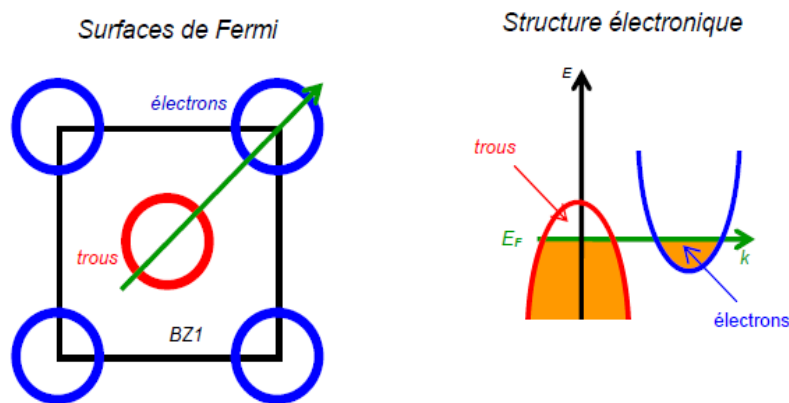


Figure II. 12 Représentation schématique des surfaces de Fermi et de la structure électronique d'un semi-métal dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement (une bande de trous et une bande d'électrons).

De nombreuses familles de FeSC avec des structures et des compositions différentes sont déjà connues, ^[30,31] possèdent un plan commun Fer-pnictide (P, As) ou Fer-chalcogène (Se, Te). Ces composés ont une structure de bande électronique similaire dans laquelle les états électroniques au niveau de Fermi sont occupés principalement par des électrons de Fe $3d$: trois bandes (trous) autour du centre et deux autres (électrons) autour des coins. Ces cinq bandes de conduction (surfaces de Fermi) conduisent à de nombreuses propriétés inhabituelles supraconductrices par rapport à l'état normal. L'état normal est défini comme la phase hors de transitions magnétique et structurale (les composés parents). Les supraconducteurs à base de Fer présentent également une nature multi-orbitale associée à multiples feuilles de surface de Fermi. Les études ARPES et les calculs de la structure de bande avec caractère ont montré que les bandes de trous et d'électrons près du niveau de Fermi (E_F) sont principalement dérivées des orbitales d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} avec une faible contribution des orbitales de d_z^2 et d_x^2 et $d_x^2 - y^2$ ^[32, 33]. La structure électronique idéale des systèmes FeSC dans l'état normal est illustrée sur **Figure II. 13**. Donc les expériences ARPES montrent une ressemblance topologique des résultats en comparant avec ceux obtenus par la théorie ^[34]. La figure **II. 13** présente schématiquement la structure de band et les surfaces de Fermi d'un supraconducteurs à base de fer.

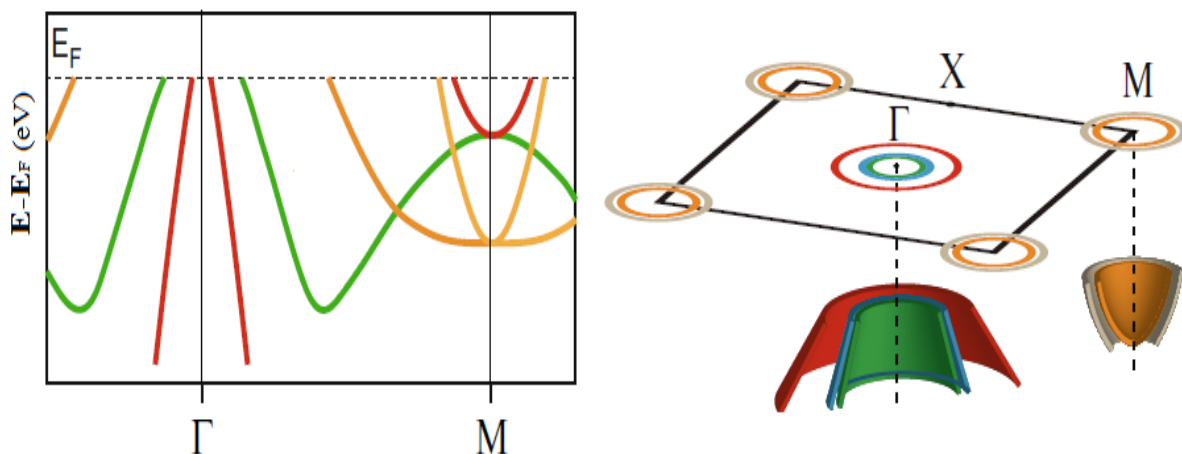


Figure II. 13 Représentation schématique de la structure de bande et des surfaces de Fermi générale d'un supraconducteur à base de Fer (trois bandes de trous et deux bandes d'électrons) ^[36].

Comme dans les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température, l'antiferromagnétisme dans les FeSCs se situe à proximité de la supraconductivité dans le diagramme de phase. La question qui se pose, quelle est le degré de similitude entre les deux types de matériaux ? Malgré la grande ressemblance dans leurs diagrammes de phase, il existe des différences importantes entre les FeSC et les cuprates qui doivent être considérés. L'une des différences est les multi-orbitales constituant les multi-bandes dans les FeSCs, contrairement aux cuprates supraconducteurs qui sont caractérisés par une bande de caractère unique. Dans tous les composés FeSC, la composition et la structure des inter-couches entre les plans Fe forment des réservoirs de charges qui produisent des porteurs de charges.

Nous discutons ensuite les tendances systématiques sur la structure électronique de l'état normal dans les différentes FeSCs. En particulier, nous soulignons un changement dans la physique orbitale, par exemple l'augmentation des corrélations électroniques sélectives des orbitales des composés $LnFePO$ ($Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd). Nous avons utilisé des paramètres structuraux inspirés de l'expérimental.

II. 3. 1. Le composé parent LaFePO

Dans un premier temps, nous avons refait les calculs des propriétés électroniques avec les paramètres structuraux expérimentaux pris de la référence ^[1] car nous avons perdu plusieurs informations au niveau de Fermi qui ont erroné les structures de bandes et par conséquent les surfaces de Fermi.

Dans la Figure. II. 14, nous montrons la structure de bande calculée du composé LaFePO le long de certaines directions de haute symétrie calculés avec la méthode décrite ci-dessus. Dans cette gamme d'énergie (-0.5 eV à 0.5 eV), le niveau de Fermi étant à 0 eV), les bandes sont dérivées des états de Fer avec une contribution des de l'atome de Phosphore, comme il est représenté dans les PDOSs. Dans notre composé, cinq bandes de caractère d -Fe traversent le niveau de Fermi où deux poches électroniques centrés sur M et deux autres poches trou centrés à Γ avec principalement les caractères d_{xz} et $d_{xz/yz}$. Notre choix du système de coordonnées local centré sur l'atome Fe est tel que les axes x et y dirigés vers les sites des plus proche voisins de Fe. Grâce à ce choix, l'orbitale d_{xy} est celui qui est dirigé vers l'atome P, tandis que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est pointue vers le plus proche voisin Fe.

Les principales caractéristiques sont les bandes plates le long des directions de haute symétrie Γ -Z et A-M, qui provient des orbitales Fe- d_{xy} , Fe- $d_{xz/yz}$ et Fe- $d_{x^2-y^2}$ et sont responsables des pics dans la DOS. Cependant, les bandes qui montrent une dispersion importante sont également présentes dans la même direction, et sont dérivées des orbitales Fe- d_{xz}/d_{yz} , et Fe- d_z^2 .

En plus, deux bandes dégénérées sont localisés à Γ vers X, qui croisent le niveau de Fermi, formant ainsi deux cylindres de tailles semblables dans la surface de Fermi. Nous pouvons aussi voir un autre cylindre se former à M avec une bande caractérisée par une grande pente et qui monte vers la bande de conduction. Nous avons donc deux cylindres autour de Γ et un autre autour de M.

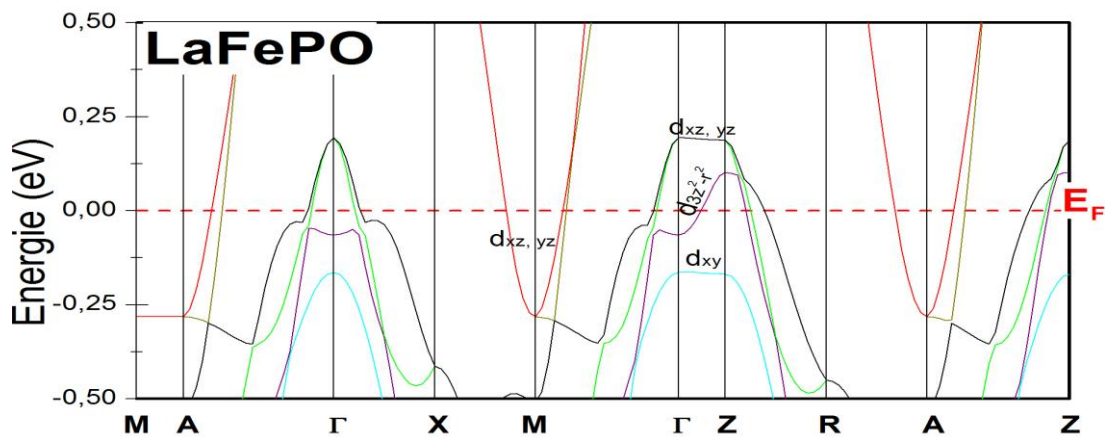


Figure II. 14 Structure de bandes du composé non magnétique LaFePO dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle LDA.

Les deux bandes dégénérées à Γ qui viennent croiser le niveau de Fermi sont donc les orbitales d_{zx} et d_{zy} (une combinaison linéaire de ces deux états forme ces deux bandes) du Fer.

La description exacte des différentes orbitales qui dominent le niveau de Fermi est fait par le calcul des structures de bandes avec caractères de chaque état constituant la région de Fermi qui sont illustrées dans la Figure II. 15.

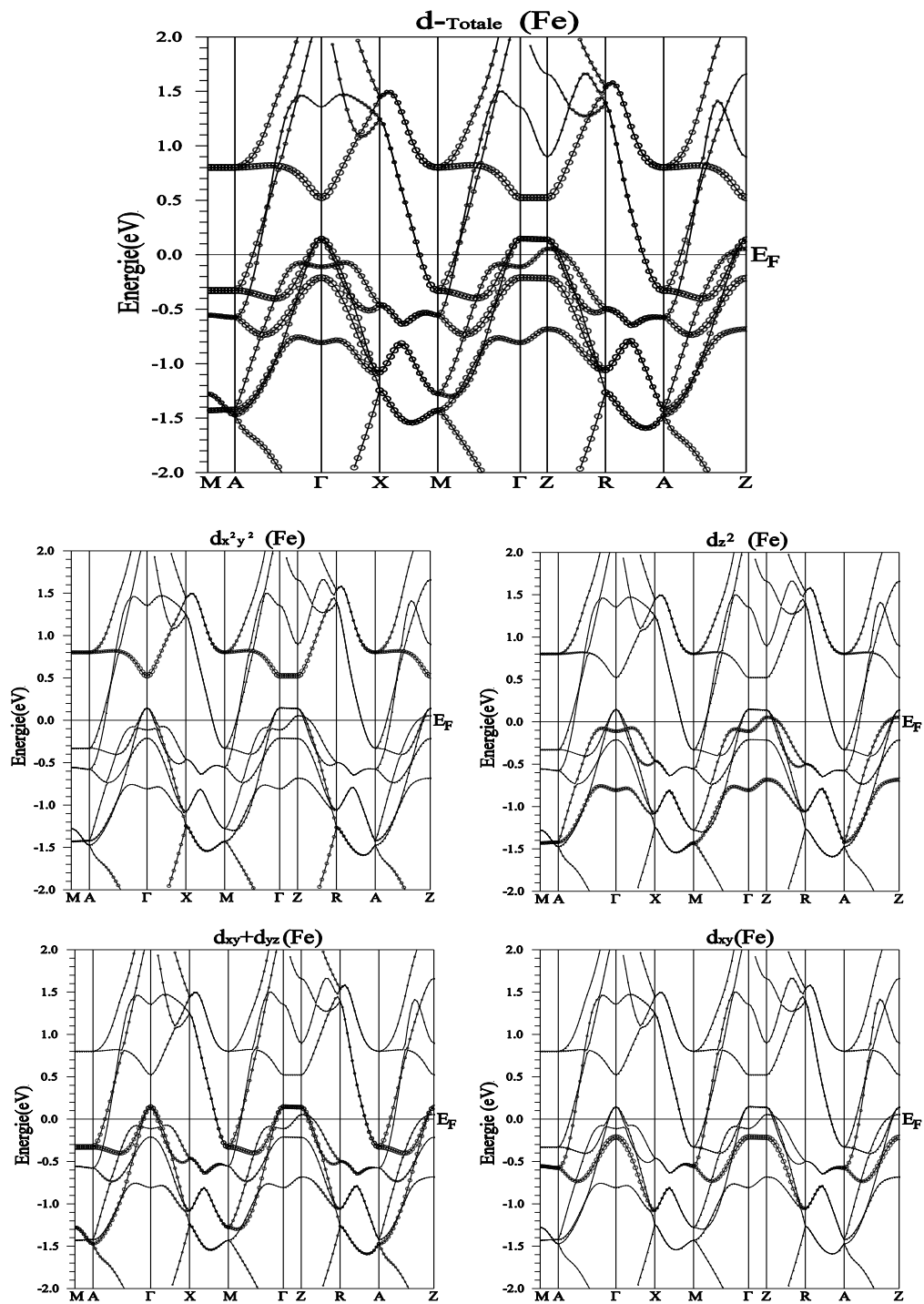


Figure II. 15 Structures de bandes avec caractères du composé LaFePO.

Puisque les électrons proches du niveau de Fermi sont principalement responsables de la supraconductivité, la surface de Fermi (FS) est une quantité clé pour comprendre la structure électronique d'un matériau métallique. Dans ce cas, la détermination expérimentale précise de la forme de la FS s'appuie sur des modèles utilisant des géométries simplifiées pour interpréter la dépendance du champ magnétique avec des fréquences mesurées, mais la véritable forme de la FS peut bien sûr être beaucoup plus complexe. Par conséquent, nous avons calculé la FS de LaFePO en utilisant la méthode *ab initio* décrit ci-dessus. Les résultats sont présentés dans la Figure II. 16.

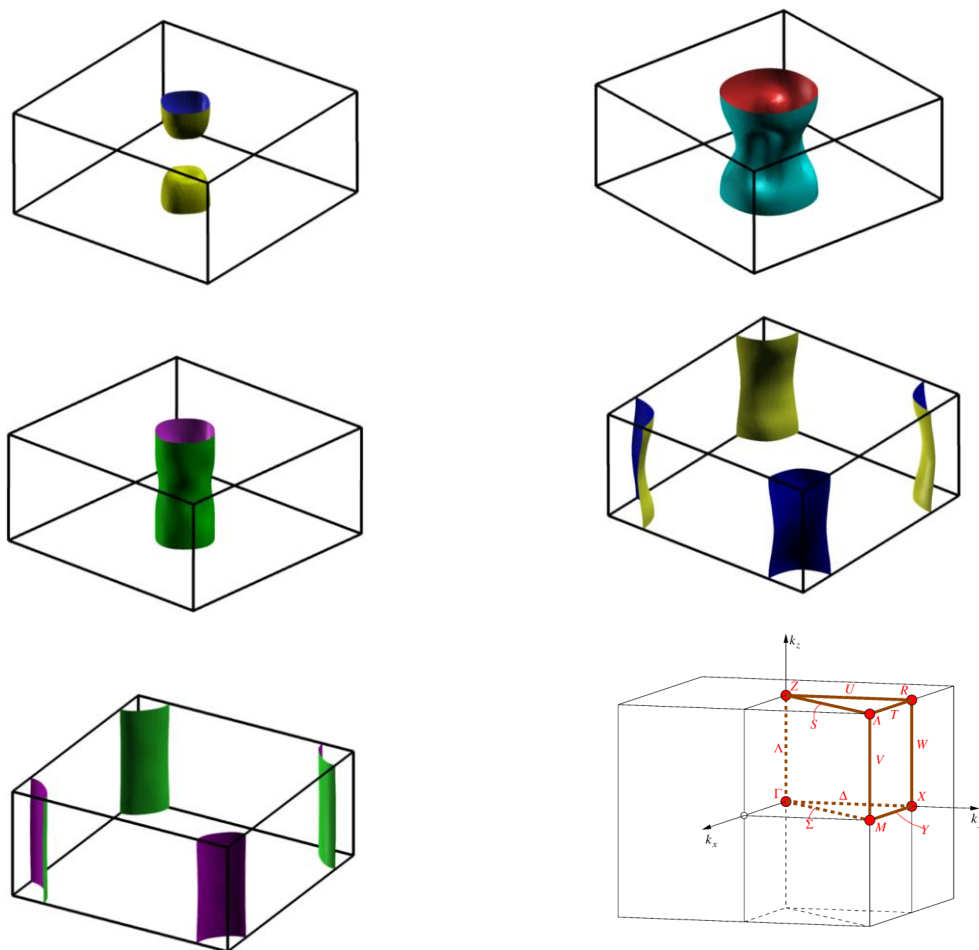


Figure II. 16 Surfaces de Fermi du composé LaFePO calculées séparément, et montrées dans la première zone de Brillouin centrée autour du point Γ .

La surface de Fermi de LaFePO est constituée de cinq feuilles (cinq bandes se croisent au niveau de Fermi, comme il est indiqué dans la Fig. II-14), quatre d'entre eux étant des feuilles en forme cylindrique parallèle à la direction k_z (deux sont centrés le long de la direction Γ -Z tandis que les deux autres sont centrés le long de la ligne à grande symétrie X-R); la cinquième feuille (ce qui est indiqué dans le haut de la Figure II-16) est constituée d'une sphère déformée centrée au point de haute symétrie Z. Cette feuille sphérique correspond à la bande qui croise le niveau de Fermi dans la direction Γ -Z (voir la structure de bande Fig. II-14).

Généralement, la véritable structure électronique des supraconducteurs à base de Fe possède généralement 5 surfaces de Fermi : 3 surfaces de Fermi de type trou au centre de la première zone de Brillouin et 2 surfaces de Fermi de type électron en coin de zone (Figure II-17). Cette structure électronique se caractérise entre autres par un caractère multi-bande et multi-orbital de la surface de Fermi issue presque exclusivement des orbitales $3d$ de l'atome de Fe. C'est le modèle que l'on appelle modèle de Cinq bandes. Ce modèle représente l'état normal (le composé parent).

A partir de nos calculs, il apparaît que la supraconductivité est principalement associée avec des électrons de l'entité FeP depuis ces états qui dominent la DOS près du niveau de Fermi.

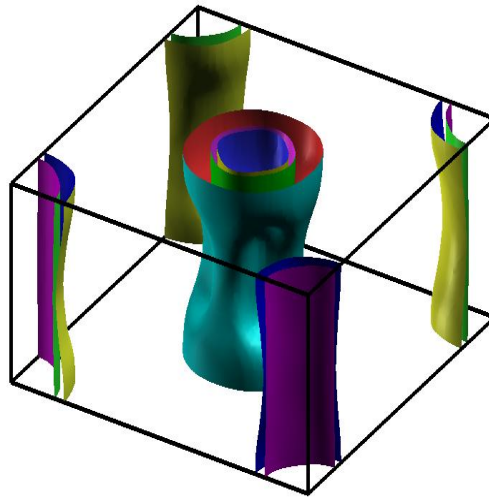


Figure II. 17 Surface de Fermi du composé LaFePO dans la structure tétragonale, montrée dans la première zone de Brillouin centrée autour du point Γ .

Les composés $LnFePO$ ($Ln =$ lanthanides) sont isostructuraux avec les composés $LnFeAsO_{1-x}F_x$ qui deviennent supraconducteurs à des valeurs T_c aussi élevées de 55 K [3] pour $Ln = Sm$. Une comparaison de l'apparition de la supraconductivité dans la série $LnFePO$ ($Ln =$ lanthanide) a été établie.

R. E Baumbach et al [37] ont trouvé que les composés $LnFePO$ ($Ln = La, Pr$ et Nd) possèdent des valeurs de température critique supraconductrice T_c de 6, 3.2 et 3.1 K, respectivement. Les composés parents métalliques $LnFeAsO$ présentent une instabilité structurale proche de 150 K et deviennent supraconducteurs via du dopage ou la pression [38]. En revanche, leurs analogues à base de phosphore $LaFePO$ et $SmFePO$ [4] sont des supraconducteurs à pression ambiante.

Cependant, la substitution de La par les lanthanides Ce, Pr, Nd, Sm ou Gd dans les oxypnictides à base de As conduit à un quasi doublement de T_c . On signale également un manque de données théoriques et expérimentales sur les pnictures de Fer à base de phosphore. Bien que le composé $LaFePO$ ait reçu une attention particulière, récemment $SmFePO$ a été trouvé supraconducteur [18], et le $CeFePO$ reste non supraconducteur jusqu'à 400 mK [39]. La structure électronique des composés $LnFePO$ ($Ln = Pr, Nd$ et Gd) n'a pas été étudiée jusqu'à présent théoriquement. Alor une étude comparative entre les propriétés électronique est nécessaire pour suivre les changements de la physique orbitale au voisinage le niveau de Fermi.

Nous avons étudié la supraconductivité à travers la structure de bande et la topologie de la surface de Fermi dans les composés $LnFePO$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd), et nous focalisons notre attention sur l'occupation des orbitales atomique dans la région de niveau de Fermi.

II. 3. 2. Les composés paramagnétique $LnFePO$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd)

II. 3. 2.1 Présentation des composés étudié :

La structure électronique du composé $CeFePO$ a été étudiée expérimentalement par M. G. Holder et *al.* ^[6] qui ont constaté que les états $4f$ -Ce s'hybrident avec les états $3d$ -Fe au voisinage du niveau de Fermi et par conséquent diminue leur participation aux phénomènes de corrélation des électrons et supprime par la suite l'ordre de la supraconductivité. Pour mieux comprendre l'absence du phénomène de la supraconductivité dans le composé non magnétique $CeFePO$, nous avons calculé les propriétés électroniques en utilisant les paramètres structuraux expérimentaux pris de la référence Yongkang Luo et *al.* ^[40].

R. E Baumbach et *al.* ^[37] ont confirmé que les composés $PrFePO$ et $NdFePO$ sont des supraconducteurs à température critique de l'ordre de 3.2 k, 3.1 K respectivement. La supraconductivité est environ 6,1 K pour le $GdFePO$ est observée par C.Y. Liang et *al.* ^[41] en utilisant la technologie de pré-fusion. Cependant, l'étude des propriétés électronique de cette famille des supraconducteurs nécessite par fois une utilisation des paramètres expérimentaux, afin d'assurer une bonne description de la structure de bande. Les paramètres expérimentaux des cinq composés étudiés sont listées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 – Les paramètres expérimentaux de la structure tétragonale de type 1111.

Composés	a (Å)	c (Å)	Z_R	Z_p
CeFePO	3.919 ^[42]	8.327 ^[42]	0.1508 ^[40]	0.6384 ^[40]
PrFePO	3.913 ^[42]	8.345 ^[42]	0.148 ^[42]	0.64 ^[42]
NdFePO	3.8995 ^[42]	8.34502 ^[42]	0.148 ^[42]	0.64 ^[42]
SmFePO	3.880 69 ^[4]	8.2054 ^[4]	0.14502 ^[4]	0.6423 ^[4]
GdFePO	3.859 ^[41]	8.132 ^[41]	0.145 ^[42]	0.642 ^[42]

II. 3. 2.2 La structure électronique des composés étudiés :

Comme il est mentionné ci-dessus, la structure électronique des supraconducteurs à base de Fe possède généralement cinq surfaces de Fermi. Le déplacement du maximum de la bande de valence, qui est représenté par les états d -Fe, vers des énergies plus élevées est causé par la présence des états $4f$ au dessous de l'énergie de Fermi. Cette forte corrélation influe clairement sur la construction de la structure de band au voisinage le niveau de Fermi en provoquant plusieurs changements. Alors pour résoudre ce problème, nous avons étudié les propriétés en variant le potentiel d'Hubbard jusqu'à étaient cinq bande qui traverse le niveau de Fermi comme dans l'état normal (LaFePO).

Les structures de bande et les densités d'état calculées par l'approche LDA+ U dans la phase tétragonale est représentée dans les Figures II. 19 et II. 18.

Il est clairement visible que la distribution des électrons dans les densités d'états totale et partielles dans les composés étudiés présentées dans la Figure II. 18, est très similaire à celle déterminée dans le composé LaFePO. Le seul changement réside dans la localisation des orbitales f de part et d'autre du niveau de Fermi qui sont subdivisées en cinq niveaux énergétiques occupants la région située entre -4 eV et 5 eV. On note que les différentes hybridations trouvées dans le composé paramagnétique LaFePO sont préservées dans les systèmes étudié et principalement l'hybridation FeP.

Seulement le composé CeFePO, qui ne possède pas une phase supraconductrice à basse température ^[39], montre quatre bandes qui traversent le niveau de Fermi (Figure II. 19) contrairement aux autres matériaux. Cela est argumenté par la présence de l'hybridation des orbital $3d$ de Fer avec les orbitales $4f$ de cérium ^[2].

Notre résultat de la structure de band confirme cette constatation. La supraconductivité dans le system CeFePO peut être brisée par cette hybridation puisque les calculs de la densité d'état (Figure II. 18) montrent un pic unidimensionnel des états $4f$ de lanthanide au niveau de Fermi dans tous les composés, tandis que le composé CeFePO présente une densité d'état au niveau de Fermi qui mène à une hybridation de type $4f$ Ce- $3d$ Fe. Cette hybridation est responsable de l'annulation de la supraconductivité dans ce système.

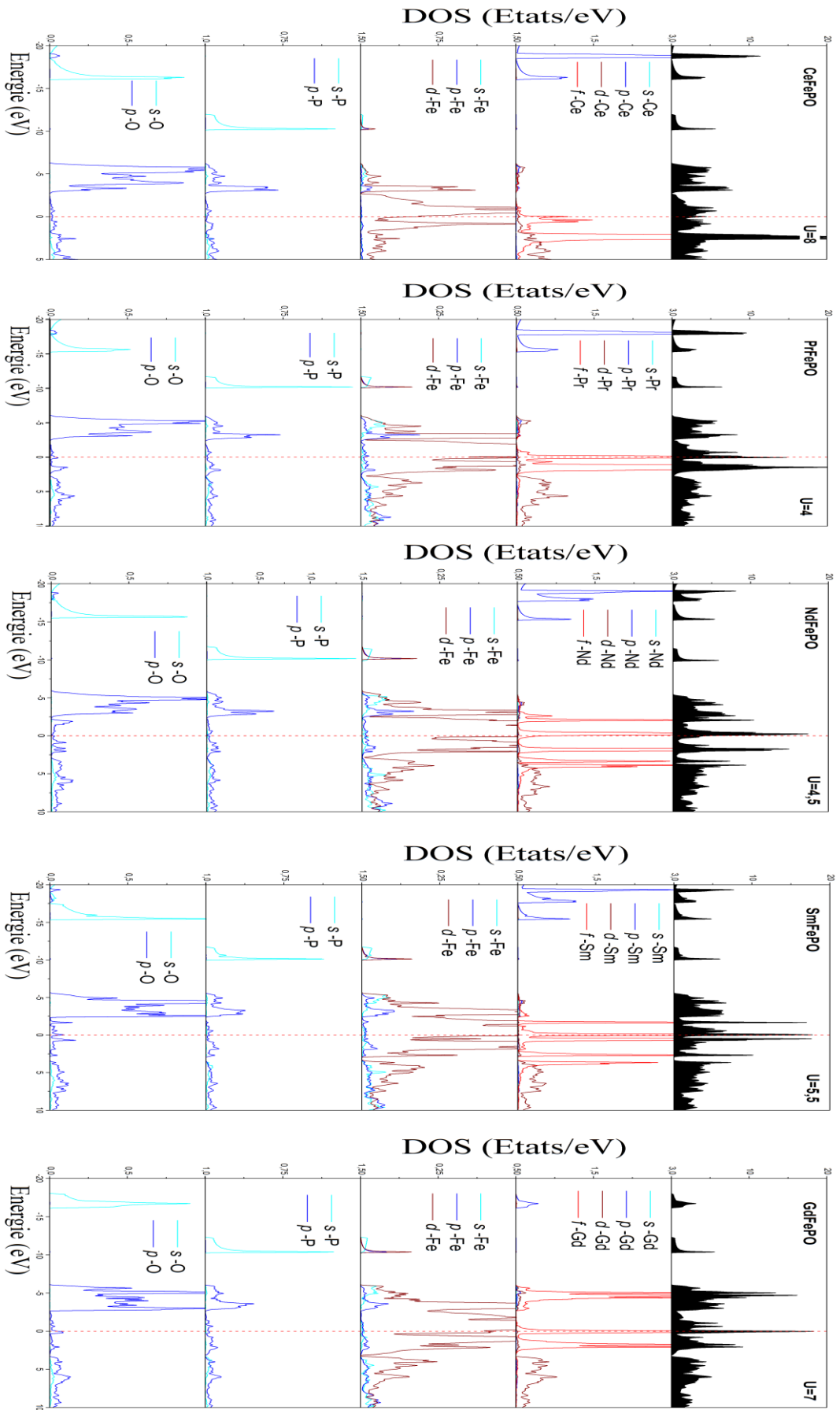


Figure II.18. Les densités d'états des composés LnFePO ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm et Gd}$) en utilisant l'approche LDA+U.

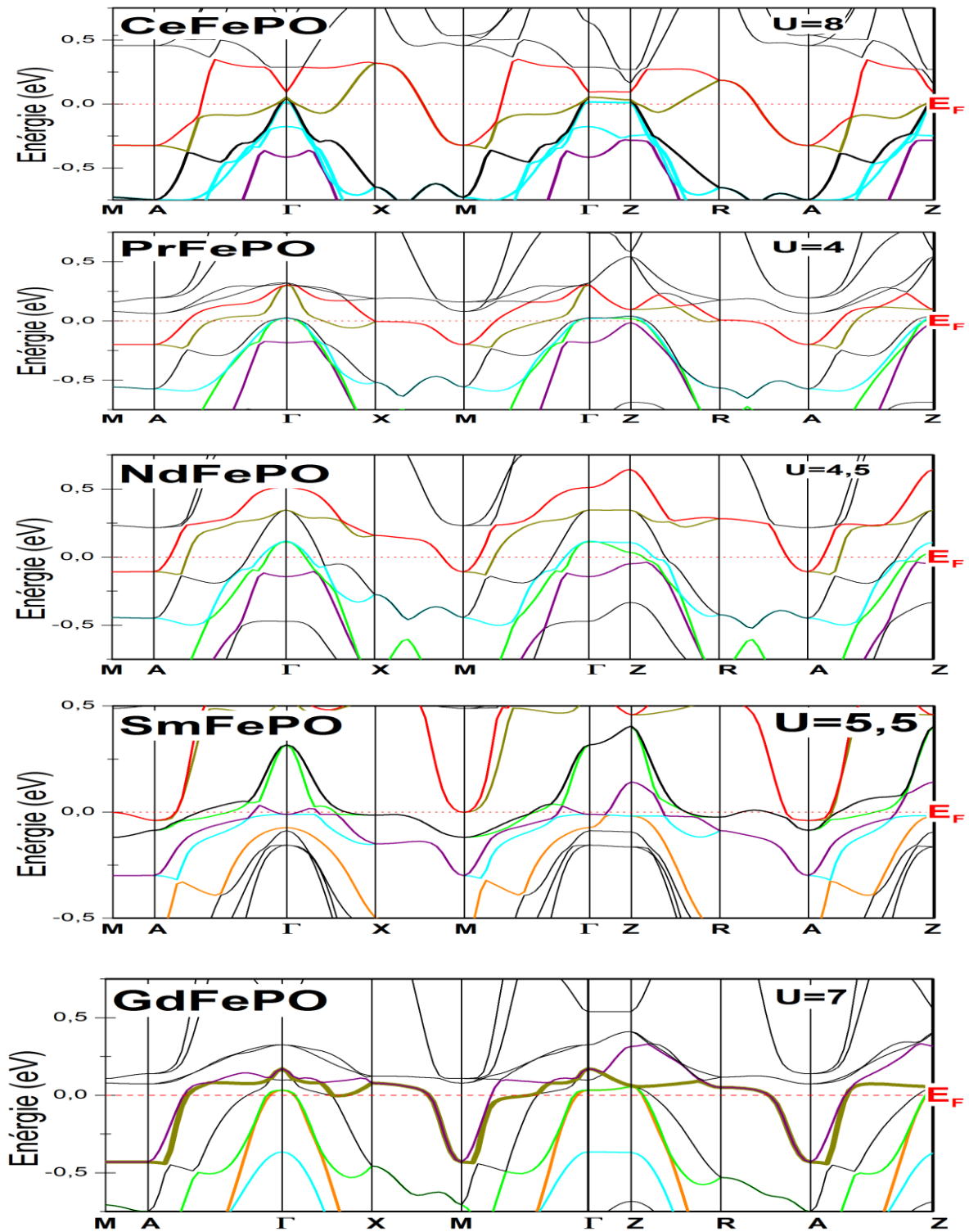


Figure II. 19. Structures du band des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) en utilisant l'approche $LDA+U$.

Pour étudier le cas exceptionnel du composé CeFePO, nous avons calculé leur structure de bande avec caractère.

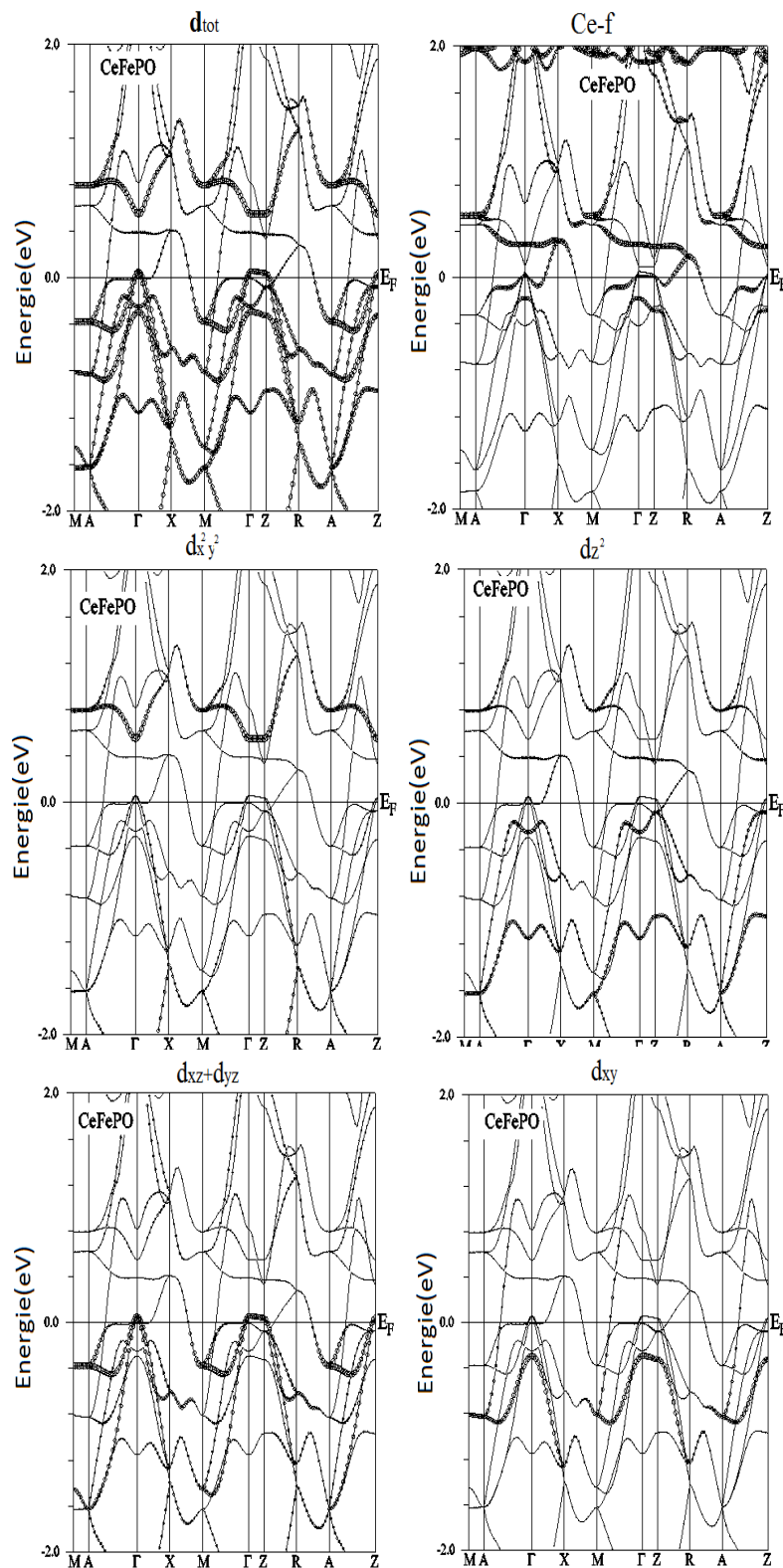


Figure II. 20 Structures de bandes avec caractères du composé CeFePO en utilisant l'approche LDA+8 eV.

La **Figure II. 21** représente le schéma de l'hybridation d'une bande de trou avec une bande d'électrons au niveau de Fermi dans la structure de bande.

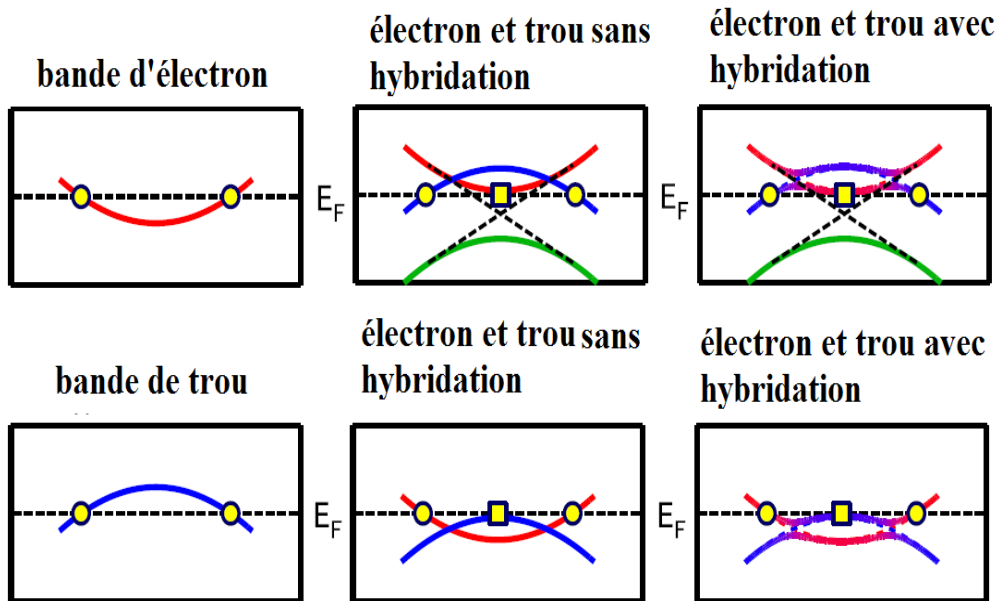


Figure II. 21 Représentation schématique d'hybridation d'une bande de trou avec bande d'électrons au niveau de Fermi dans la structure de bande. ^[43]

Cette description est bien claire dans le cas de l'hybridation des états $4f$ de Ce avec les états d_{xz} et d_{yz} du Fer. La **Figure II. 22** représente cette description.

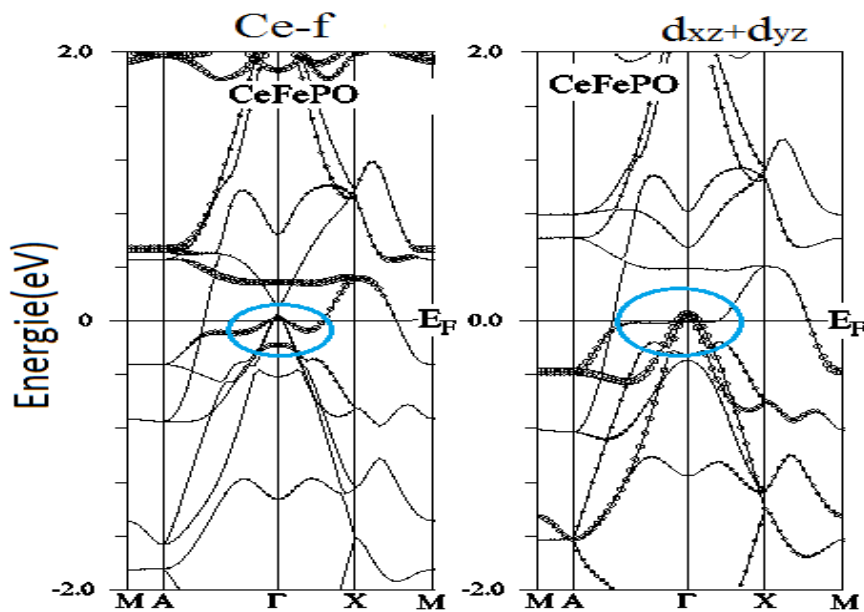


Figure II. 22 Hybridation des états $4f$ de Ce avec d_{xz} et d_{yz} du Fe.

La similarité de la propriété électronique dans les autres supraconducteurs à base de Fer, $LnFePO$ ($Ln=Pr, Nd, Sm$ et Gd) est vérifiée par nos résultats et le modèle de cinq bandes est respecté. Mais la question qui se pose : Comment peut-on argumenter l'émergence de la température critique T_c de 3 K à 6 K dans la série allant de La jusqu'au Gd?

Tous les pnictures de Fer montrent la forme générale de la structure de bande (modèle de cinq bandes), mais le réarrangement des ferro-orbitaux et les niveaux énergétiques occupés par ces dernières (produit la supraconductivité au voisinage du niveau de Fermi) est totalement différente et peuvent être considérées comme des remarques robustes pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité. En utilisant des calculs de premier principe de la structure électronique des composés $LaFeAsO$ et $LaFePO$, Verónica Vildosola et al. ^[10] ont remarqué que la structure électronique des oxyphosphates de Fer dépend très sensiblement aux changements dans les distances interatomiques et les angles de liaison Fe-Pn-Fe. La Figure II. 23 englobe leurs résultats.

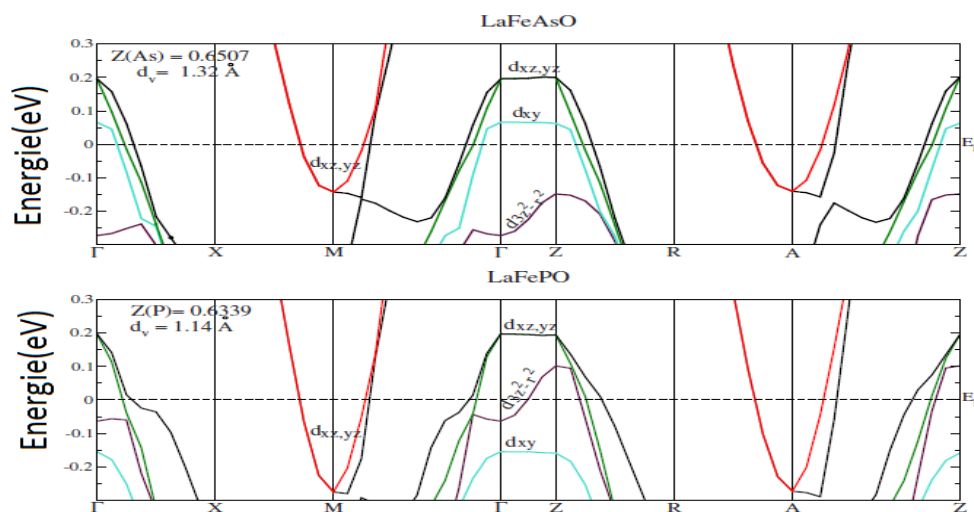


Figure II. 23 Les structures de bande de $LaFePO$ et $LaFeAsO$ ^[10].

Dans les deux composés, le niveau de Fermi est traversé par cinq bandes de caractère principalement $3d$ de Fe. Les deux matériaux présentent deux poches d'électrons centrées en M et deux poches de trous centrées autour de Γ de caractères d_{xz} et $d_{xz/yz}$. La différence significative entre ces composés provient de la troisième poche de trou centrée le long de la direction $\Gamma \rightarrow Z$. Cette troisième poche a principalement un caractère d_{xy} pour le composé $LaFeAsO$ et ne présente quasiment aucune dispersion dans la direction Z, elle est donc

bidimensionnelle - 2D. En revanche, dans le composé LaFePO, il s'agit d'une poche 3D dispersée avec un caractère $d_{3z^2-r^2}$. La largeur des bandes Fe est plus grande pour LaFePO, indiquant un meilleur métal et des corrélations électroniques plus faibles. Notons que le composé LaFeAsO reste métallique à basse température et présente de la supraconductivité lorsque l'ordre antiferromagnétique sera supprimé par le dopage ou la pression [37]. Contrairement à leurs analogues à base de phosphore LaFePO, qui développent un état supraconducteur et ne subissent aucune transition antiferromagnétique. D'autre par, la distance verticale de l'atome As et P par rapport au plan Fe est de l'ordre de 1.32 Å et 1.14 Å respectivement. L'angle de liaison Fe-As-Fe est de 113.6° et Fe-P-Fe est de 121.60°.

L'une des caractéristiques les plus attrayantes des supraconducteurs à base de Fer est que la température de Curie est contrôlée par l'angle de liaison Fe-Pn-Fe (Pn = pnictogène) et atteint une valeur maximale à 109° [7]. Alors la physique des ferro-orbitales, qui constitue la structure de bande au voisinage du niveau de Fermi et la surface de Fermi, est le facteur clé pour comprendre l'émergence de la supraconductivité et le magnétisme dans les pnictures de Fer.

Pour suivre la variation de la contribution des orbitales atomique au niveau de Fermi, nous avons traçais la structure de band le long des directions de haute symétrie, Γ -Z et Γ -M. Les structures de bandes avec et sans caractères et leurs surfaces de Fermi correspondants proviennent principalement des orbitales Fe- d_{xy} , Fe- $d_{xz/yz}$, Fe- $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}/d_{yz} , et Fe- d_z^2

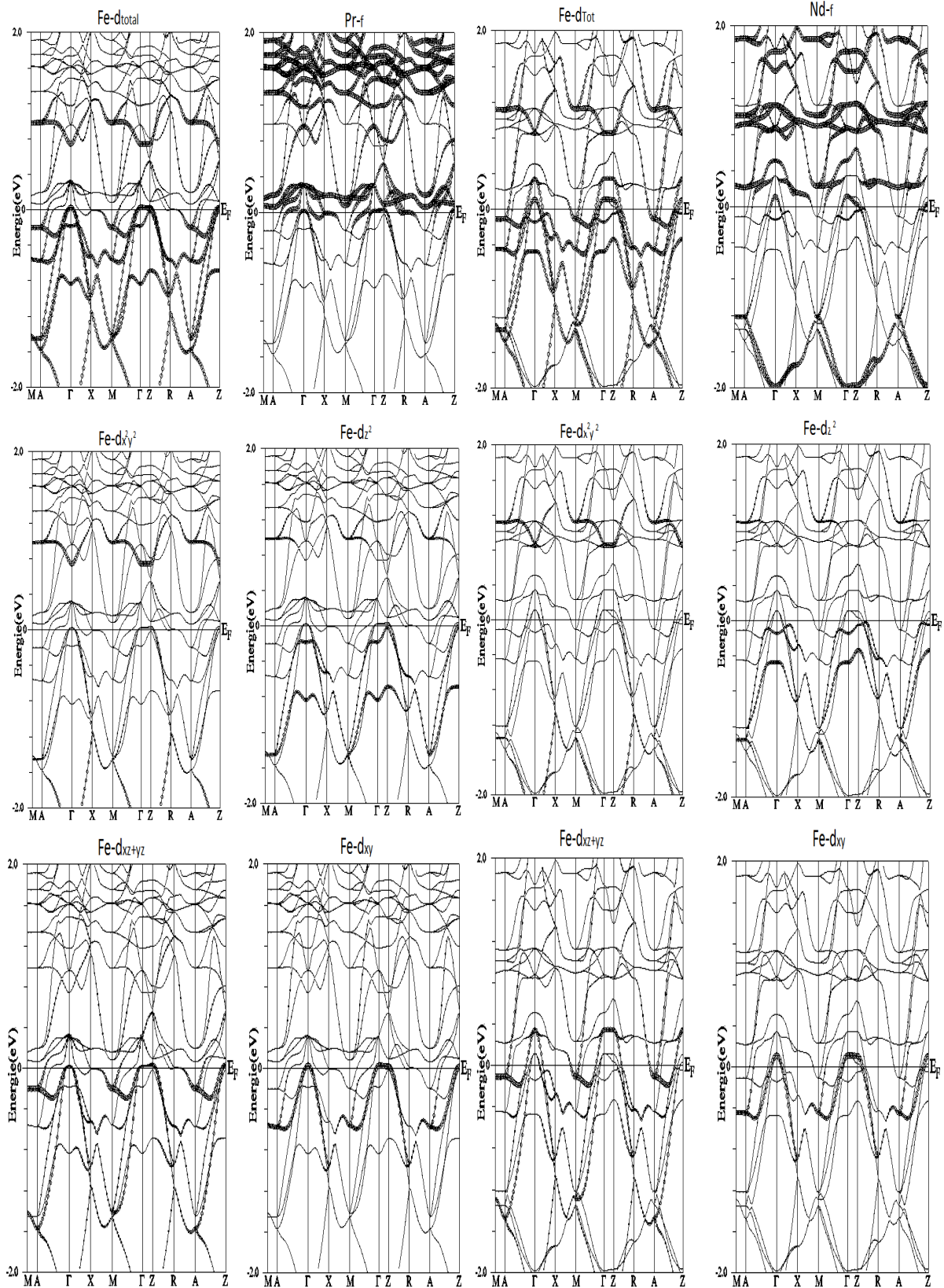


Figure II. 24 Structures du bandes avec caractères du composé PrFePO ($U=4$ eV) et le NdFePO ($U=4.5$ eV).

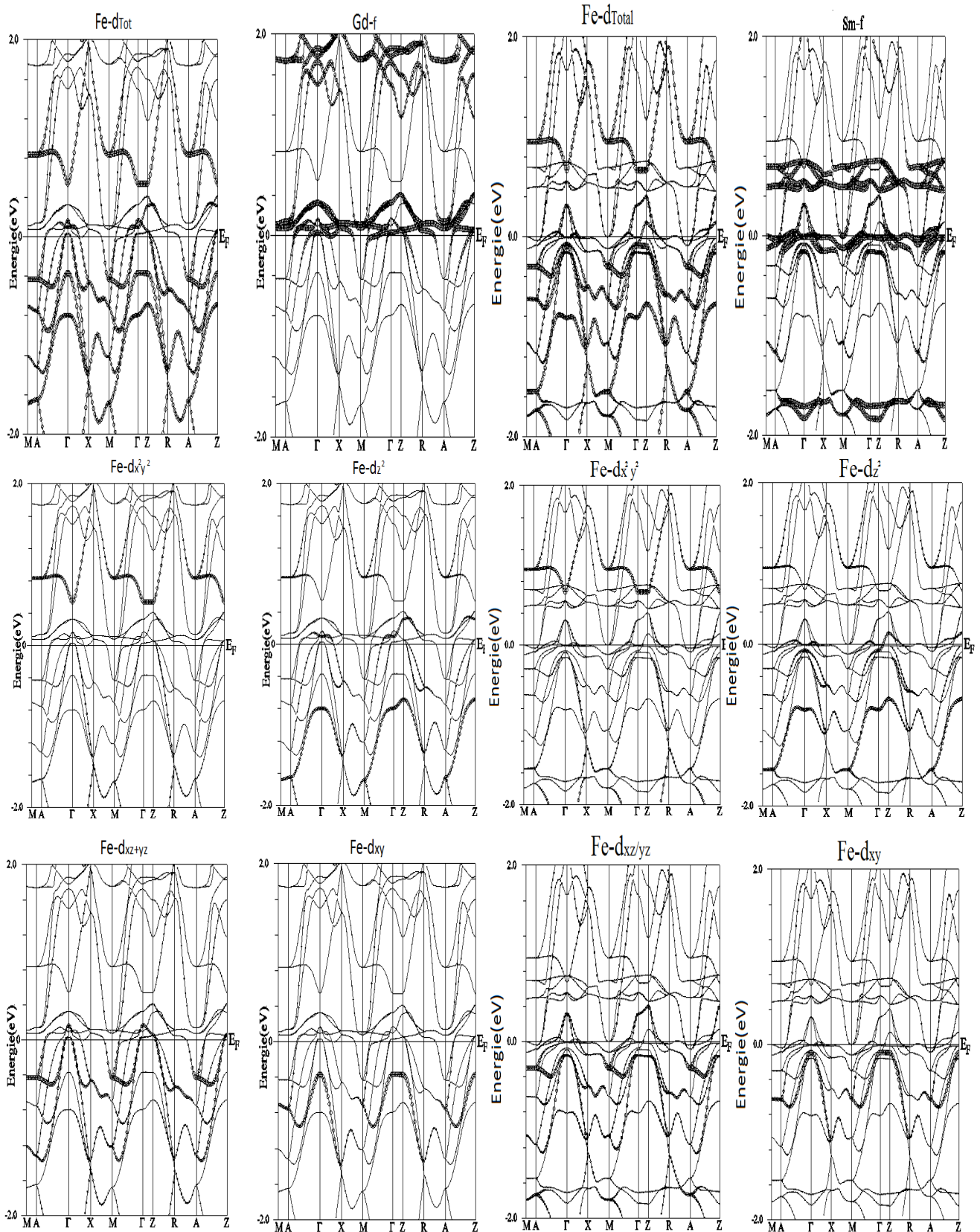


Figure II. 25 Structures de bandes avec caractères du composé GdFePO ($U=7$ eV) et le SmFePO ($U=5.5$ eV).

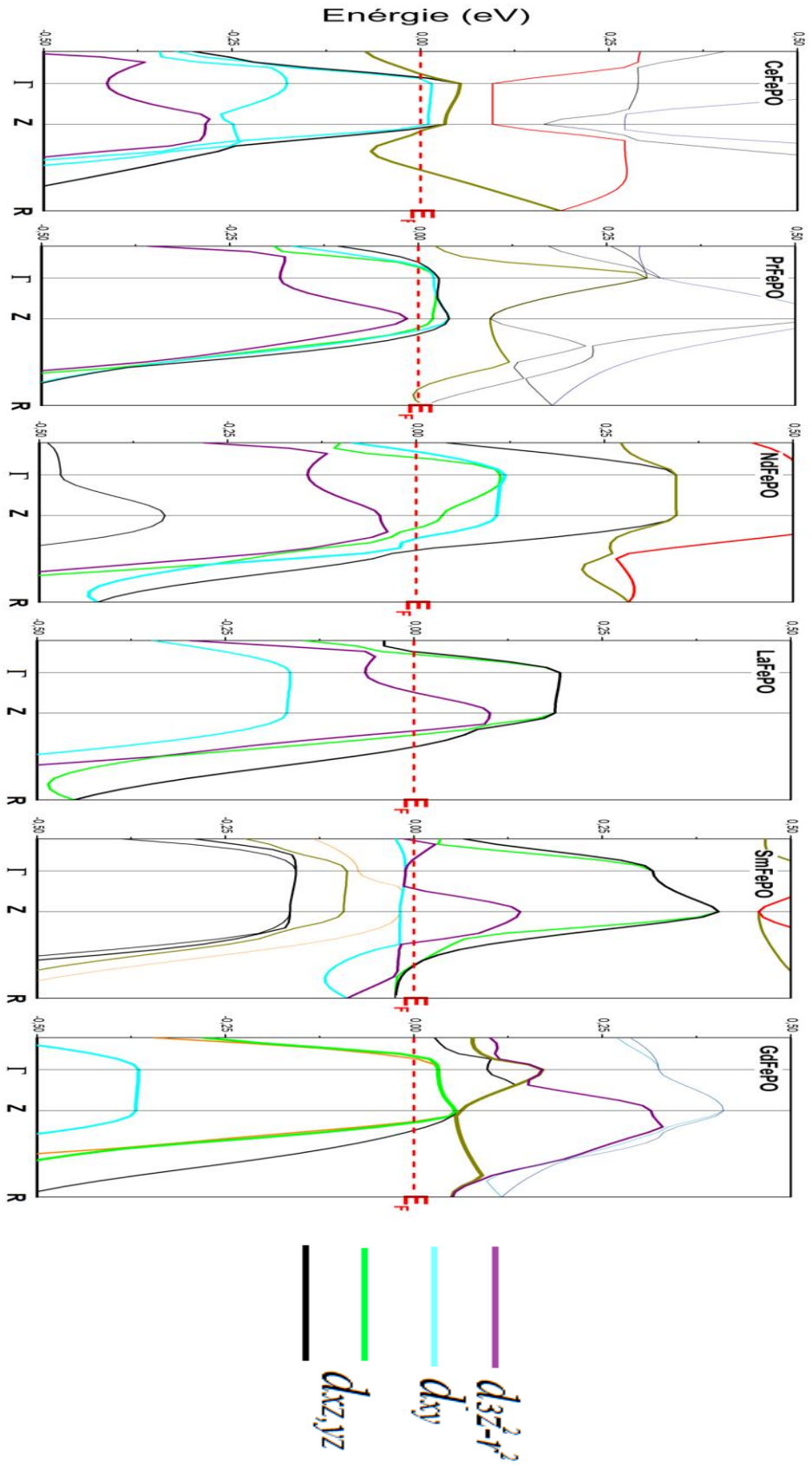


Figure II.26. Les structures de bandes des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) le long de la direction Γ -Z en utilisant l'approche LDA+U.

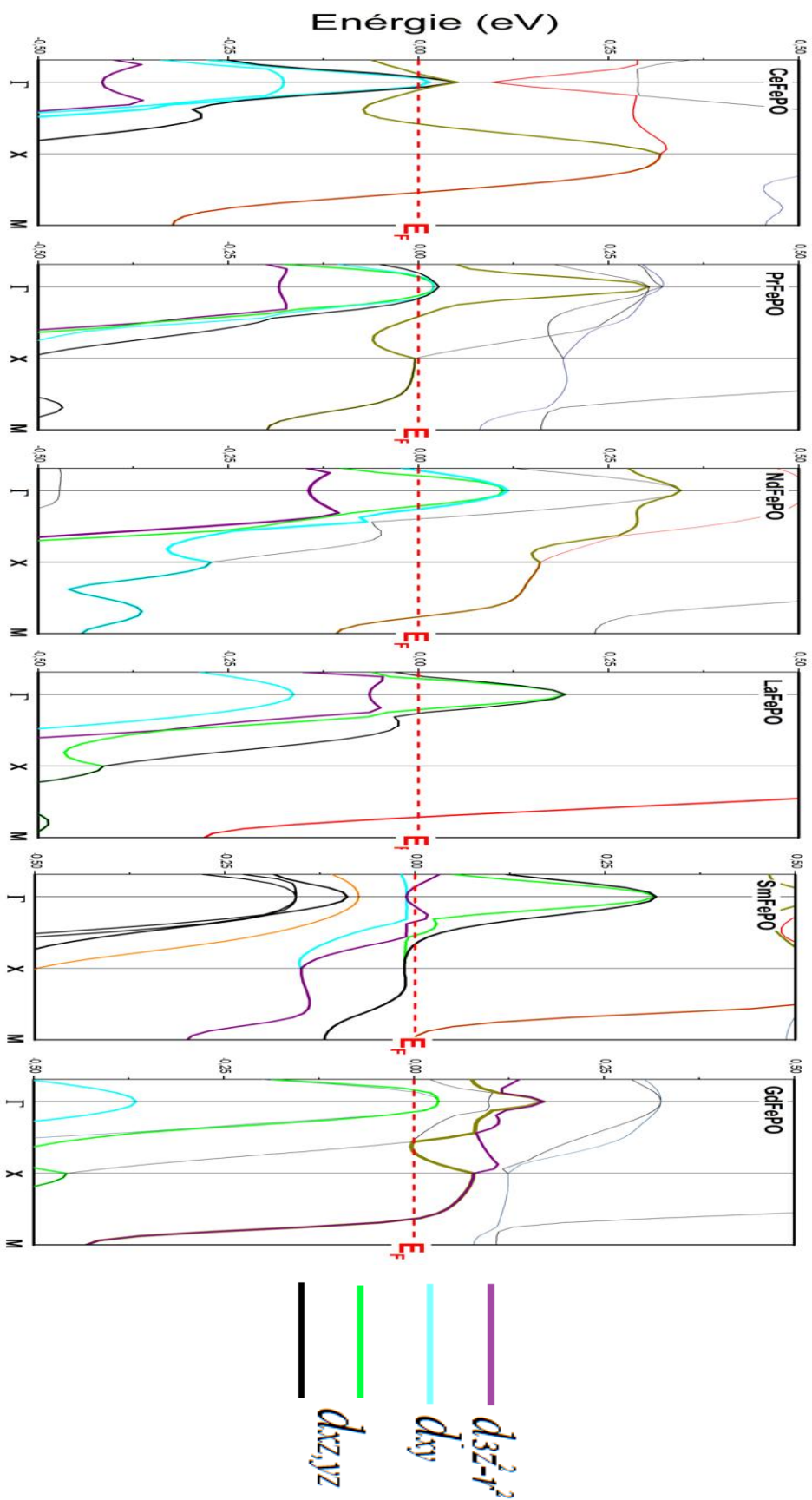


Figure II.27. Les structures de bandes des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) le long de la direction Γ -M en utilisant l'approche LDA+ U .

Dans les Figures II. 26 et II. 27, la variation des occupations des orbitale $3d$ de Fer se produit de façon systématique avec le changement de l'atome de terre rare, par exemple l'orbitale d_z^2 occupe les niveaux d'énergie au dessous de niveau de Fermi et se déplace vers des niveaux énergétiques plus élevés allant du Ce jusqu'au Gd, contrairement à l'orbitale d_{xy} qui est situé au dessus de E_F dans le cas du composé PrFePO et vers des niveaux énergétiques faibles pour le composé GdFePO . Cette observation est très comparable au scénario mentionné ci-dessus observé par V. Vildosola et *al.* [10]. Ils ont constaté que la surface de Fermi des supraconducteurs à base de Fer est principalement contrôlée par l'angle de liaison de Fe-Pn-Fe ou bien l'hauteur de pnictogène mesurée à partir du plan de Fe [22]. Une autre remarque importante, lorsque le classement des composés étudiés selon la position de l'orbitale d_z^2 , le composé parent LaFePO est situé à la quatrième place après le NdFePO . On remarque que la température critique respecte cette règle et émerge systématiquement avec la position de cette orbitale. La température de Curie est de l'ordre de 3.1 K pour Pr et Nd et passe à 5 K pour La et atteindre la valeur de 6 K pour le cas du Gd. La Figure II. 28 représente les réseaux de la couche Fe-P, la hauteur pnictogène h_{Pn} et la L'angle de liaison Fe-Pn-Fe.

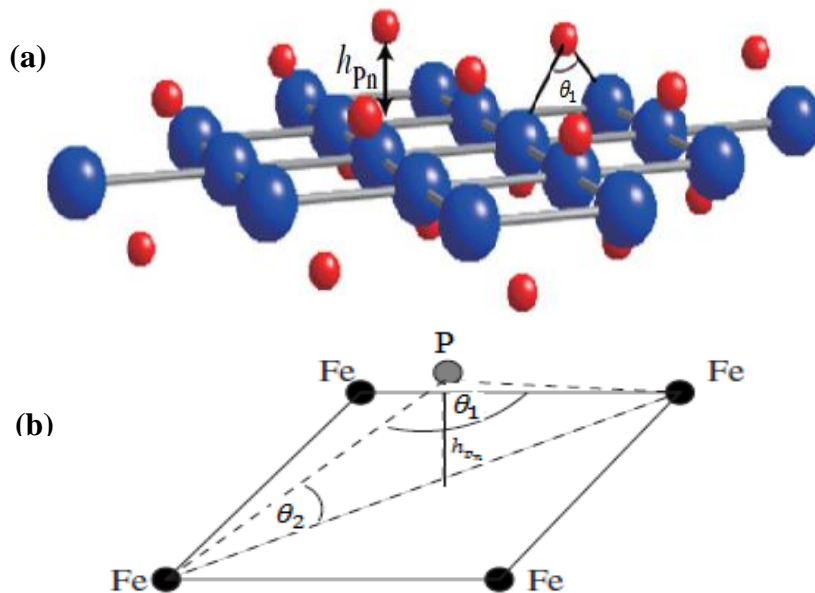


Figure II. 28 a) [44] Structure en réseaux d'une couche de Fe-P, b) [10] Schématisation du pyramide Fe_4P du composé LnFePO avec la hauteur du pnictogène h_{Pn} et l'angle de liaison Fe-Pn-Fe " θ_1 ".

Pour vérifier l'influence de l'angle de liaison de Fe-Pn-Fe ou bien la hauteur de pnictogène mesurée à partir du plan de Fe de nos systèmes, nous avons calculé cet angle et l'hauteur en utilisant les équations suivantes :

$$h_{pn} = \frac{a}{2} \tan \theta_2 = c \left[z_p - \frac{1}{2} \right]$$

En dénotant par θ_2 l'angle formé par la liaison Fe-P avec le plan de base tel qu'il est illustré sur la Figure II. 28, de sorte que l'angle d'ouverture au sommet de la pyramide Fe_4P est :

$$\theta_1 = \pi - 2\theta_2 .$$

Les valeurs calculées sont portées dans le tableau suivant :

Tableau II.4 – Les angle de liaison Fe-Pn-Fe et les hauteurs de pnictogen mesurés à partir du plan de Fer de nos systèmes.

Composé	h_{pn}	θ_2	θ_1	T_C
LaFePO	1.1400 Å	29.9°	121.60°	3-5 K ^[42]
CeFePO	1.0866 Å	29.12°	121.76°	Non-Supra
PrFePO	1.1683 Å	30.85°	118.30°	3.20 K ^[42]
NdFePO	1.1622 Å	30.80°	118.40°	3.10 K ^[42]
SmFePO	1.1651 Å	31.00°	118.00°	3-5 K ^[18]
GdFePO	1.1547 Å	30.90°	118.20°	6.1 K ^[47]

Nous avons étudié la physique des ferro-orbitales dans les systèmes supraconducteurs à travers leur structure des bandes et leur surface de Fermi. Les Figures II. 29, II. 30, II. 31, II. 32 représentent les structures de bandes et les surface de Fermi des composés $LnFePO$ ($Ln=Pr, Nd, Sm$ et Gd).

On note que le composé CeFePO n'a pas été sélectionné dans cette étude car il ne présente aucune phase supraconductrice.

Il a été reporté dans les références [10, 45-48] que le h_{pn} [$h_{pn} = h_{As}$ (1.32 Å)- h_P (1.14 Å)=0.18Å] contrôle la position des bandes d_z^2 et d_{xy} près du point Γ dans la zone de Brillouin. Dans nos systèmes étudiés $LnFePO$, le contrôle de ces bandes est manipulé par l'effet de la variation de l'élément terre rare puisque la variation de h_{pn} est presque négligeable [$h_{pn} = h_{P/Gd}$ (1.16 Å)- $h_{P/La}$ (1.14 Å)=0.02Å].

V. Vildosola et al. [10] a déclaré que changement systématique de la surface de Fermi, constitué par les ferro-orbitales, conduit à l'augmentation de la température critique et la suppression de l'ordre magnétique.

Dans ce travail, nous avons suivi le comportement des ferro-orbitales $Fe-d_z^2$ et $Fe-d_{xy}$ sous l'effet de la variation de l'élément terre rares qui est responsable de l'augmentation de la température critique dans ces systèmes. Nos résultats sont trouvés en excellent accords avec les constatations expérimentales [10, 45-48].

A partir de ces figures, tous les matériaux présentent cinq bandes dont deux poches d'électrons (d_{xz} et d_{yz}) centrées au point M et trois poches de trous centrées au point Γ avec des caractères d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} . On constate que dans les composées $PrFePO$ et $NdFePO$, le trou du caractère d_{xy} est bidimensionnel puisque ne présente aucune dispersion dans la direction Z; contrairement dans les $SmFePO$ et $GdFePO$, il s'agit d'une poche de 3D dispersée avec un caractère $d_{3z^2-r^2}$. Donc, les supraconducteurs étudiés montrent la même propriété électronique du modèle de cinq bandes et les différents significatives qui contrôle l'augmentation de la température supraconductrice indiquée par les orbitales qui constituent les surface de Fermi.

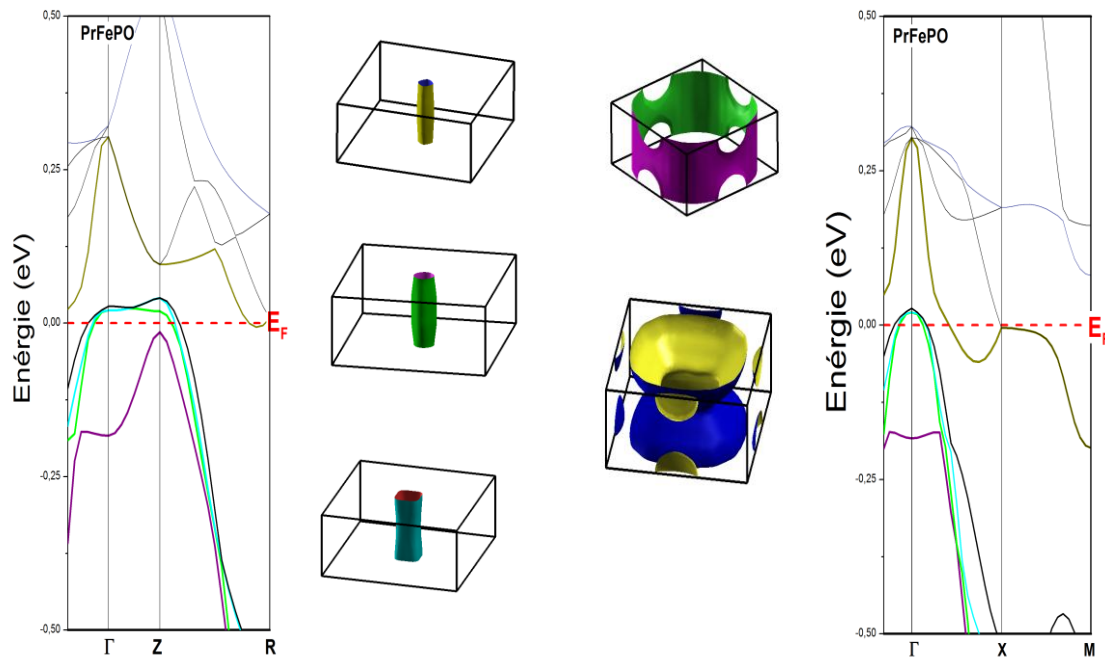


Figure II. 29 Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé PrFePO ($U=4$ eV).

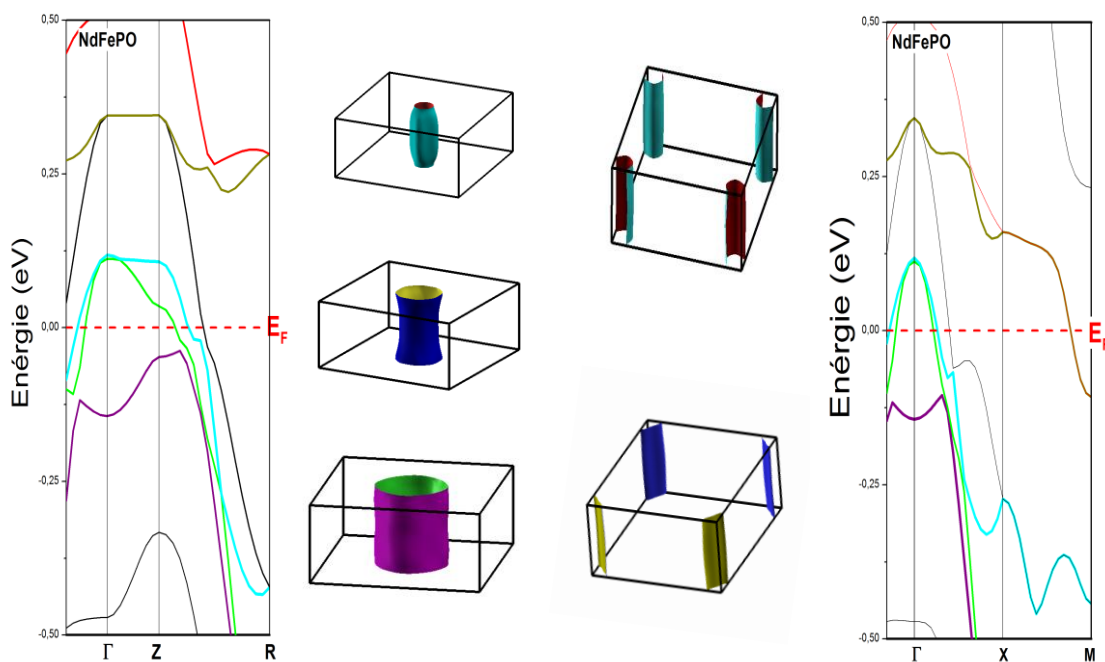


Figure II. 30 Structures de bandes et surfaces de Fermi correspond du composé NdFePO ($U=4.5$ eV).

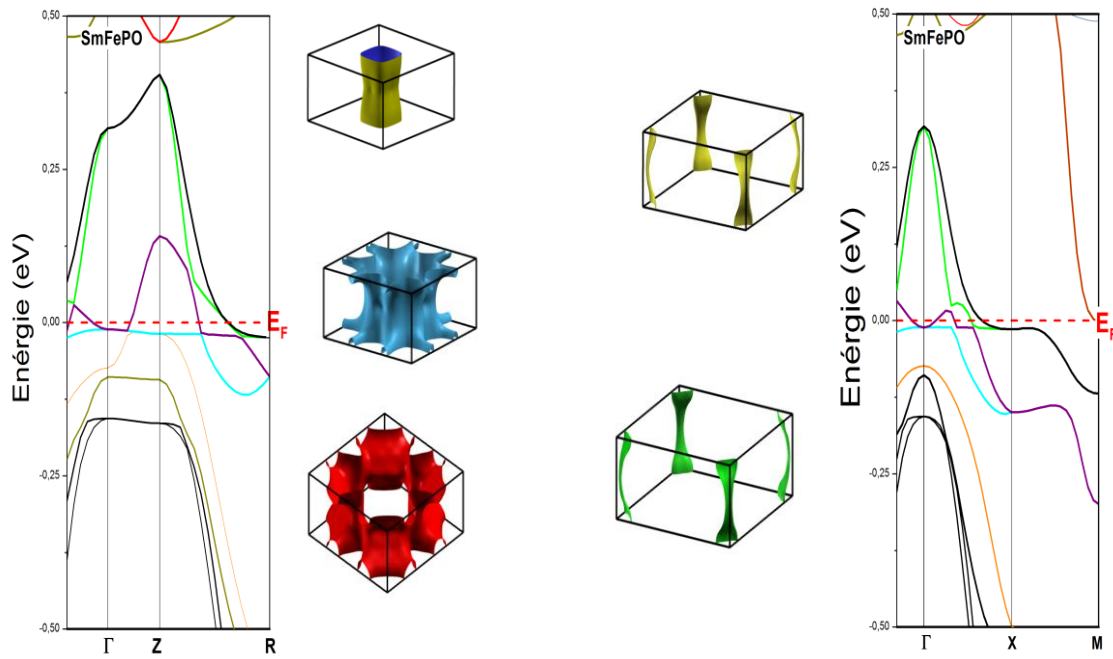


Figure II. 31 Structures de bandes et surface de Fermi correspond du composé SmFePO ($U=5.5$ eV).

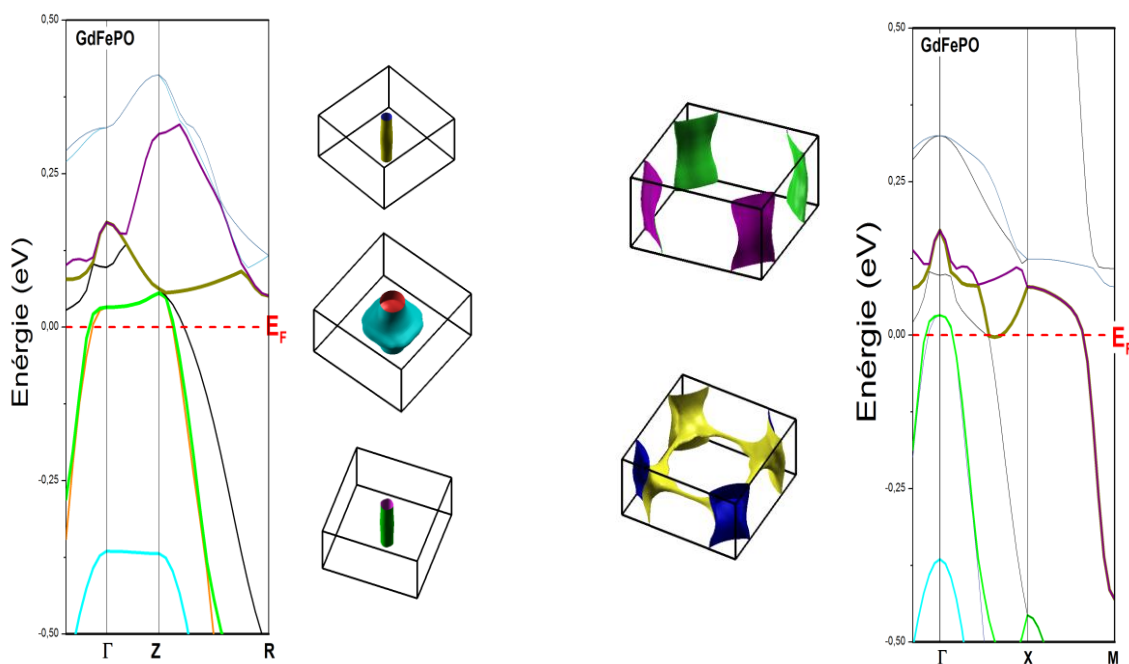


Figure II. 32 Structures de bandes et surface de Fermi correspond du composé GdFePO ($U=7$ eV).

Bibliographie

- [1] B. I Zimmer, W. Jeitschko, J.H. Albering, R.Glaum and M.J. Reehuis, *J. Alloys Compd.* **229**, 238 (1995).
- [2] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [3] Y. Kamihara, T. Watanabe, H. Mand H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296 (2008).
- [4] Y. Kamihara, H.Hiramatsu, Masahiro Hirano,Yasuhiro Kobayashi,Shinji Kitao,Satoshi Higashitaniguchi, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto,and Hideo Hosono, *Phys. Rev. B* **78**, 184512 (2008).
- [5] L. X. Yang, B. P. Xie, Y. Zhang, C. He, Q. Q. Ge, X. F. Wang, X. H. Chen, M. Arita, J. Jiang, K. Shimada, M. Taniguchi, I. Vobornik,G. Rossi, J. P. Hu, D. H. Lu, Z. X. Shen, Z. Y. Lu, and D. L. Feng, *Phys. Rev.B* **82**, 104519 (2010).
- [6] M. G. Holder, A. Jesche, P. Lombardo, R. Hayn, D.V. Vyalikh, S. Danzenbacher, K. Kummer, C. Krellner,C. Geibel, Yu. Kucherenko, T. K. Kim, R. Follath, S. L. Molodtsov, and C. Laubschat, *Phys.Rev.Lett.* **104**,096402 (2010).
- [7] C-Ho. Le, A. Iyo, H. Eisaki, H.Kito, M. Teresa, F. Diaz, T. Ito, K. Kihou, H.i. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada , *Phys. Soc. Jpn.* **77**, 083704 (2008).
- [8] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J.W. Lynn, Y. Chen, M.A. Green, G.F. Chen,G. Li, Z. Li, J.L. Luo, N.L. Wang, P. Dai, *Nat. Mater.* **7**, 953 (2008).
- [9] S. Lebègue , *Phys. Rev. B* 75, 035110 (2007).
- [10] V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **78**, 064518 (2008).
- [11] R. Che, R. Xiao, C. Liang, H. Yang, C. Ma, H. Shi, and J. Li, *Phys. Rev. B* **77**, 184518 (2008).
- [12] Q. Si and E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076401 (2008).
- [13] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z.-X, Shen, *Nature.* **455**, 81-84 (2008).
- [14] R. Thomale, C. Platt, W. Hanke, and B. A. Bernevig, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187003 (2011).
- [15] Y. Yang, X. Hu, arXiv preprint arXiv:1003.0592.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, University of Technology, Vienna (2001).
- [17] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).

- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [19] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [20] Plante Benedict (2011) memoire.pdf
- [21] S. Ishibashi, K. Terakura, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 053709(2008).
- [22] T. Yildirim, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057010 (2008).
- [23] K. Kubo and P. Thalmeir, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 083704 (2009).
- [24] F. Yang, H. Zhai, F.Wang, and D.-H. Lee, *Phys. Rev. B* **83**, 134502 (2011).
- [25] T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, X. -Y. Wang, C. -T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainani, S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057002 (2010).
- [26] M. Yi, D. H. Lu, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W. S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher, Z.-X. Shen, *PNAS.* **108**, 6878–6883 (2011).
- [27] D. Wu, N. Barišić, N. Drichko, S. Kaiser, A. Faridian, M. Dressel, S. Jiang, Z. Ren, L. J. Li, G. H. Cao, Z. A. Xu, H. S. Jeevan, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **79**, 155103 (2009).
- [28] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim. *Nat. (London).* **423**, 705 (2003).
- [29] Wang C., L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, Z. Xu, *Euro. Phys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
- [30] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [31] J. Paglione and R. L. Greene, *Nat. Phys.* **6**, 645 (2010).
- [32] Y. Zhang, F. Chen, C. He, B. Zhou, B.P. Xie, C.Fang, W.F. Tsai, X.H. Chen, H. Hayashi, J. Jiang, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J.P. Hu, D.L. Feng, *Phys. Rev. B* **83(5)**, 054510 (2011).
- [33] S. Graser, T.A. Maier, P.J. Hirschfeld, D.J. Scalapino. *New J. Phys.* **11(2)**, 025016 (2009).
- [34] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, and B. Buchner, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 067002 (2010).
- [35] H. Ding, K. Nakayama, P. Richard, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Neupane, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, A. V. Fedorov, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 135701 (2011).
- [36] Yi. Ming, Y. Zhang, Z.X. Shen and D. Lu. *Npj, Quantum Materials.* **57**, (2017)

- [37] R. E. Baumbach, J. J. Hamlin, L. Shu, D. A. Zocco, N.M. Crisosto, M .B. Maple, New J. Phys. **11** 025018 (2009).
- [38] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Japan. **77** 113712 (2008).
- [39] Y. Kamihara, H.Hiramatsu, M.Hirano,H.Yanagi,T.Kamiya, H.Hosono , Phys. Chem. **69** 2916–2918 (2008).
- [40] Yongkang Luo, Yuke Li, Shuai Jiang, Jianhui Dai, Guanghan Cao, and Zhu-an Xu, Phys. Rev. Lett. B **81**, 134422 (2010).
- [41] C.Y. Liang, R.C. Chea, F. Xiaa,, X.L. Zhang, H. Cao, Q.S. Wu, Journal of Alloys and Compounds.**507**, 93–96 (2010).
- [42] Sean Muir, M.A. Subramanian. Progress in Solid State Chemistry. 40 ,41e56 (2012).
- [43] K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C. T. Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani & S. Shin, Nat. **4109** (2014).
- [44] Kazuhiko Kuroki, Solid State Communications. **152**, 711–717(2012).
- [45] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, H. Aoki, Phys. Rev. B **79** 224511(2009).
- [46] D.J. Singh, M.H. Du, Phys. Rev. Lett. **100** 237003 (2008).
- [47] S. Lebegue, Z.P. Yin, W.E. Pickett, New J. Phys. **11** 025004 (2009).
- [48] O.K. Andersen, L. Boeri, Ann. Phys. **523**, (2011).

Conclusion générale

Dans cette thèse de doctorat, nous avons étudié la structure électronique des supraconducteurs à base de Fer LnFePO (La, Pr, Nd, Sm et Gd) et leur analogue non supraconducteur CeFePO à l'aide d'une méthode de premier principes via les calculs de la structure de bande. Les bandes électroniques $3d$ du Fe sont à l'origine des propriétés électroniques fascinantes de ces matériaux.

Afin de mieux comprendre l'origine et la nature des interactions entre électrons dans ces matériaux, on a détaillé dans un premier temps, les structures magnétiques des deux composés LaFePO et SmFePO avant de s'intéresser à la supraconductivité via la topologie des surfaces de Fermi.

Nous avons pu évaluer les configurations magnétiques les plus stables des deux composés : l'état non magnétique pour le tétraogonal LaFePO et la phase antiferromagnétique [Sm: AFM, Fe: AFM_stripe] pour l'orthorhombique SmFePO . Ce résultat correspond bien aux valeurs expérimentales obtenues dans les deux cas.

A travers l'analyse des résultats obtenus dans les deux systèmes, il est montré que les propriétés électroniques résultent principalement des entités FeP via l'hybridation des orbitales $3d$ de l'atome de Fer et des orbitales $4p$ de l'atome de Phosphore. La forte hybridation de ces orbitales souligne l'importante covalence de la liaison entre l'atome Fe et l'atome P.

Le caractère métallique des composés est bien vérifié expérimentalement. Cet accord entre expérience et théorie de la DFT indique que les corrélations sont à priori plutôt modérées dans le composé LaFePO . En effet, la DFT (et plus particulièrement les approximations comme LDA) ne prend en compte qu'une partie seulement des corrélations électroniques et échoue à prédire les structures électroniques lorsque les corrélations sont trop fortes comme dans le cas du composé SmFePO . Pour cette raison nous avons fait appel à l'approximation LDA+ U pour décrire correctement les états f -Sm. Malheureusement, cette approximation a montré ces limites où les orbitales $4f$ occupent le dessous du niveau de Fermi et prédit ainsi une fausse description de cette région.

Donc, les corrélations électroniques au sein de ces orbitales $4f$ de l'élément de terre rare sont sans doute un élément essentiel pour expliquer la physique très riche des instabilités observées. La structure électronique et les surfaces de Fermi sont qualitativement les mêmes dans les deux composés si on peut décrire avec précision cette forte corrélation. Il résulte ainsi l'existence de cinq bandes qui viennent croiser le niveau de Fermi : deux bandes de types

électrons (on parlera de « poches d'électrons ») et de trois bandes de trous (on parlera de « poches de trous »). Les poches de trous sont situées au centre de zone (point Γ) alors que les poches d'électrons sont situées au coin de zone (point M). Donc, la structure électronique proche du niveau de Fermi provient presque exclusivement des cinq orbitales 3d (d_{xy} , d_{yz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2-r^2}$) de l'atome de Fer et de leur hybridation.

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est possible de reproduire la structure électronique de ces composés supraconducteurs en utilisant l'approche LDA+ U avec un bon choix de potentiel d'Hubbard. Les observations expérimentales par ARPES de la structure électronique sont cohérentes avec ces structures prédites par la théorie. Afin de mettre en évidence les tendances générales apparaissant dans les propriétés électroniques communes aux ces composés supraconducteurs à base de Fer, on a comparé les structures électroniques des composés $LnFePO$ ($Ln=Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd) appartenant à la même famille : 1111.

Dans tous ces systèmes le modèle de cinq surfaces de Fermi est respecté sauf dans le composé $CeFePO$, où seulement quatre bandes constituent les surfaces de Fermi, cela est dû à l'hybridation des états 4f de cérium avec les états Fe-3d de caractère d_{xz} , d_{yz} . Cette hybridation résulte de la suppression de la phase supraconductrice confirmant ainsi les résultats obtenus par ARPES.

Dans les composés supraconducteurs $LnFePO$ ($Ln=Pr, Nd, Sm$ et Gd), la variation des éléments terres rares induit des changements significative au niveau des occupations des orbitales atomiques en comparant avec celles du composé non magnétique $LaFePO$. Dans l'état supraconductrice non magnétique, l'orbitale du caractère d_{xy} ne présente aucune dispersion dans la direction Z et elle est donc bidimensionnelle. Dans le cas contraire, on a une poche de 3D dispersée avec un caractère $d_{3z^2-r^2}$. Les calculs LDA+ U montrent aussi que ces orbitales peuvent être contrôlé par l'angle de liaison de Fe-Pn-Fe ou bien par l'hauteur de pnictogène mesuré à partir du plan de Fer.

Il est très important de souligner que la variation de l'atome de terre rare conduit à un changement dans les ferro-orbitales, qui constituent la surface de Fermi, influent directement sur l'augmentation de la température supraconductrice.

Ce travail de doctorat présente une contribution marquante à la compréhension du phénomène de la supraconductivité à travers une analyse profonde des orbitales atomiques de l'atome de Fer et leur corrélation avec les éléments terres rares dans ces systèmes.