

الجمهورية الجزائرية
الديموقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر
UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et Technologie

قسم علوم المادة
Département de Science de la matière

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de **master en Physique**
Spécialité : **Physique des Matériaux**

Intitulé :

« LES BASES MAGNETIQUES ET STRUCTURALES DE LA SUPRACONDUCTIVITE DANS LES MATERIAUX : ETUDE AB INITIO DE LiFeAs »

Présenté par :

M^{lle} BOUREGAG Meriem Ikram

Soutenu le 22/06/2025, devant le jury composé de :

M. SAHABI Toufik	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M ^{me} . BENMEDDAH Nabila	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M ^{me} . TEMMAR Fatma	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

Dédicaces

Avant tout, je remercie Allah, toujours présent à mes côtés, source de force et de sérénité dans chaque étape de ma vie.

Je dédie ce modeste travail :

À l'homme, don précieux de Dieu, à qui je dois la vie, la réussite et tout mon respect : mon cher père, Mohamed

À la femme au cœur immense, qui a supporté bien des peines pour m'épargner les miennes, qui n'a jamais refusé mes demandes et ne ménage aucun effort pour mon bonheur : ma chère mère

À mes sœurs bien-aimées, Sara, Aicha, Khadidja, que Dieu les protège et leur accorde bonheur et succès.

Je ne peux pas non plus oublier mon professeur et mon encadrante M^{me} Nabila Benmeddah, qui m'a toujours soutenu tout au long de la préparation de ce modeste ouvrage.

À celui qui m'a soutenue et encouragée tout au long de ce parcours, merci du fond du cœur.

Et à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont cru en moi et m'ont apporté leur aide : que ce travail soit le reflet de ma gratitude.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

À ma directrice de mémoire, professeur Benmeddah. N., pour son encadrement précieux, ses conseils avisés et sa disponibilité tout au long de ce travail. Ses orientations ont été d'une aide indispensable pour mener à bien cette recherche.

Aux professeurs qui m'ont fait l'honneur de participer et de juger ce mémoire pour l'enrichir par leurs remarques constructives et leurs suggestions pertinentes lors des échanges et soutenances ; M^R Sahabi. T. Président du jury et M^{me} Temmar. F. Examinatrice.

À ma famille et mes proches, pour leur soutien inconditionnel, leurs encouragements et leur patience durant cette période exigeante.

À mes amis et collègues, pour les moments de partage, les discussions stimulantes et l'ambiance conviviale qui ont rendu ce parcours plus agréable.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont participé à l'aboutissement de ce projet

Abstract

The coexistence and alternation between superconductivity and magnetism represent a current research challenge, revealing complex behaviors depending on materials and physical conditions. This theoretical study, based on the DFT FP-LAPW method, explores the structural and magnetic foundations that promote or inhibit superconductivity. Through ab initio calculations on the ternary compound LiFeAs, we analyze the distribution of magnetic moments, band structure, density of states, and Fermi surface topology, in order to identify the electronic correlations responsible for the emergence or suppression of the superconducting state.

Keywords: superconductivity, LiFeAs compound, magnetic properties, electronic properties, DFT FP-LAPW.

Résumé

La coexistence et l'alternance entre supraconductivité et magnétisme représentent une problématique de recherche actuelle, révélant des comportements complexes selon les matériaux et les conditions physiques. Cette étude théorique, basée sur la méthode DFT FP-LAPW, explore les fondements structuraux et magnétiques qui favorisent ou inhibent la supraconductivité. À travers des calculs ab initio sur le composé trinaire LiFeAs, nous analysons la répartition des moments magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états et la topologie de la surface de Fermi, afin d'identifier les corrélations électroniques responsables de l'émergence ou de la suppression du phénomène supraconducteur.

Mots clés: supraconductivité, composé LiFeAs, propriétés magnétiques, propriétés électroniques, DFT FP-LAPW.

المخلص

يمثل التعايش والتناوب بين الظاهرتين: الموصلية الفائقة والمغناطيسية، إشكالية بحثية معاصرة تكشف عن سلوكيات معقدة تختلف باختلاف المواد والظروف الفيزيائية. تعتمد هذه الدراسة النظرية على طريقة **DFT FP-LAPW** وتهدف إلى استكشاف الأسس البنيوية والمغناطيسية التي تعزز أو تعيق ظهور الموصلية الفائقة. من خلال حسابات Ab-initio على المركب الثلاثي LiFeAs نقوم بتحليل توزيع العزوم المغناطيسية، وبنية الحزم الإلكترونية، وكثافة الحالات، وطوبولوجيا سطح فيرمي، وذلك من أجل تحديد الترابطات الإلكترونية المسؤولة عن ظهور أو اختفاء الحالة فائقة التوصيل.

الكلمات المفتاحية: الموصلية الفائقة، الخواص المغناطيسية، الخواص الإلكترونية، نظرية الكثافة الوظيفية

DFT FP-LAPW

Listes des figures et tableaux

Chapitre I

Figure I.1. Illustration des deux propriétés caractéristiques de la supraconductivité: *Courbe de la résistivité du Mercure en fonction de la température montrant la transition supraconductrice à 4,2K* - *Image de l'expulsion du champ magnétique dans l'état supraconducteur.*

Figure I.2. Illustration du comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique : courbes de l'aimantation du système en fonction du champ appliqué pour les deux types de supraconducteurs

Figure I.3. Types de structures cristallines des matériaux supraconducteurs à base de Fer

Figure I.4. Structure paramagnétique et magnétique dans le plan Fe-As des pnictures de Fer

Figure I.5. Bases des mailles à 2 Fe des composés 122, 11, 111, 1111 et vision 3D des positions des atomes (X = As ou Se) par rapport aux plans Fe

Chapitre II

Figure II.1. Définition de la densité électronique (représentation schématique).

Figure II.2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn:

Figure II.3. Second théorème de Hohenberg et Kohn.

Figure II.4. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Figure II.5. Potentiel muffin-tin et Potentiel complet

Figure II.6. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Figure II.7. La structure du programme Wien2k.

Chapitre III

Tableau III.1. Les valeurs de $R_{mt} * k_{max}$, K points, R_{mt} pour le composé LiFeAs

Tableau III.2. Paramètres d'entrée expérimentales et positions atomiques du composé LiFeAs.

Tableau III.3. Les valeurs de moments magnétiques ($\vec{m}_0$) calculées pour le LiFeAs.

Figure III.1. Structure Cristalline du LiFeAs

Figure III.2. Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

Figure III.3. Structure de bandes du composé LiFeAs, dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle DFT- GGA+U dans deux différentes gamme d'énergie a,b.

Figure III.4. Densités d'états totales et partielles du composé LiFeAs, calculé par $GGA+U$.

Figure III.5. Densités d'états de l'orbitale $3d-Fe$ du composé LiFeAs, calculée par $GGA+U$.

Figure III.6. Surface de Fermi du LiFeAs non-magnétique et Antiferromagnétique.

Figure III.7. Densité de charge en 3D du composé LiFeAs par $GGA+U$ approximation.

Figure III.8. Densité de charge en 2D du composé LiFeAs dans deux plans différents.

Table des matière

Introduction Générale.....	3
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I LA SUPRACONDUCTIVITE FONDEMENTS ET APPLICATIONS

1. Définitions et découverte	6
2. Explications physiques.....	7
3. Applications des supraconducteurs	9
4. Les Pnictures de Fer – Familles, Structures et Propriétés Magnétiques	13
4.1. Comportement magnétique global et liens avec la supraconductivité	15
4.2. Modélisation Théorique des Pnictures de Fer	17
4.3. La DFT (Density Functional Theory).....	17
Références	20

CHAPITRE II METHODE DE CALCUL

1. Introduction.....	24
2. Equation de Schrödinger	24
2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	26
2.2. Approximation de Hartree	26
2.3. La densité électronique	27
2.4. L'approximation de Hartree-Fock.....	28
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
3.1. Fondement théorique	29
3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30
3.3. Equations de Kohn-Sham	32
4. La fonctionnelle d'échange-corrélation	34
4.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	34
4.2. L'approche LDA+U	36
4.3. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	36
5. L'auto-cohérence dans les calculs.....	37
6. La méthode des ondes plane augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	39
6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	40
6.2. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)	42
6.2.1. Les bases de (FP-LAPW).....	42

6.2.2.	Les rôles des énergies de linéarisation <i>EL</i>	43
6.2.3.	Développement en orbitales locales.....	44
7.	La méthode LAPW+LO	44
8.	Le code Wien2k	45
8.1.	L'initialisation	45
8.2.	Calcul auto-cohérent (self-consistant)	45
8.3.	Détermination des propriétés	46
Références		48

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

1.	Introduction.....	51
2.	Détails de calculs	51
3.	Structure cristalline et propriétés fondamentales.....	52
3.1.	Structure cristallographique.....	52
3.2.	Stabilité et croissance cristalline.....	53
3.3.	Propriétés structurales et mécaniques.....	53
4.	Propriétés magnétiques	54
4.1.	Comportement magnétique de LiFeAs.....	54
4.2.	Effet des interactions de spin.....	56
4.3.	Sensibilité au dopage et à la pression	56
4.4.	Dynamique des spins et supraconductivité.....	56
5.	Propriétés électroniques	57
5.1.	Structure de bandes.....	57
5.2.	Densité d'états (DOS)	59
5.3.	Surface de Fermi.....	61
5.4.	Densité de charge électronique.....	63
Références		66
Conclusion Générale		70

INTRODUCTION

Introduction Générale

La découverte de la supraconductivité dans les pnictures de Fer en 2008 a ouvert un champ de recherche particulièrement actif dans le domaine des matériaux quantiques. Ces composés présentent en effet des températures critiques relativement élevées et des mécanismes d'appariement des électrons qui diffèrent des scénarios conventionnels décrits par la théorie BCS. Parmi eux, **LiFeAs** se distingue par son caractère intrinsèquement supraconducteur, sans nécessiter de dopage chimique ni de conditions extrêmes de pression. De plus, son absence d'ordre magnétique au sol et sa structure cristallographique relativement simple en font un système de choix pour l'étude des mécanismes fondamentaux de la supraconductivité non conventionnelle.

Afin de décrire et de comprendre les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ce matériau, les méthodes de calcul *ab initio*, notamment celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), s'avèrent particulièrement appropriées. Ces approches permettent de prédire et d'analyser, à l'échelle atomique, les caractéristiques intrinsèques du matériau, en complément des données expérimentales.

Le présent travail est consacré à une synthèse critique de l'état de l'art relatif au matériau supraconducteur **LiFeAs**, tout en se basant sur ses propriétés structurales, électroniques et surtout magnétiques donnant naissance à la **Supraconductivité** à travers la méthode des ondes plane augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La rédaction de ce mémoire comporte une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale :

Au premier chapitre, un aperçu sur le phénomène de la supraconductivité fondements et applications suivi d'une présentation des pnictures de Fer, matériaux ayant des propriétés structurales et magnétique basiques favorisant la supraconductivité.

Le deuxième chapitre décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentée et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) utilisés et l'approximation choisi pour le calcul.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des détails de calcul et les résultats obtenus.

Après une présentation de ses propriétés structurales, nous examinerons les caractéristiques électroniques et magnétiques du matériau ***LiFeAs***, ainsi que les propriétés supraconductrices émergentes. Ces résultats discutés grossièrement en conclusion, permettront de mettre en relation la structure électronique fine de ***LiFeAs*** avec ses propriétés supraconductrices, et d'ouvrir des pistes pour l'étude d'autres systèmes apparentés.

CHAPITRE I

LA SUPRACONDUCTIVITE

FONDEMENTS ET

APPLICATIONS

1. Définitions et découverte

La supraconductivité désigne la propriété de certains matériaux de conduire parfaitement le courant électrique (sans aucune résistance) en générant d'importants champs magnétiques. Ce phénomène physique n'est atteint qu'à de très basses températures proches du zéro absolu (-273,15°C). [1]

En d'autres termes : dans un supraconducteur, la résistance électrique s'annule très soudainement à des températures très basses. Le matériau conduit alors parfaitement le courant sans pertes d'énergie.

Les matériaux supraconducteurs permettent ainsi de propager des intensités électriques considérables (« courants forts ») mais aussi des très importants flux d'informations (« courants faibles ») sans dissipation d'énergie. Dans ces matériaux, on peut aussi stocker de l'électricité sans pertes à long terme et exploiter les champs magnétiques intenses qui les entourent pour mettre en lévitation de fortes charges métalliques et les déplacer sans frottements mécaniques. [2]

Les champs magnétiques sont profondément affectés dans les supraconducteurs. Ils permettent entre autres de faire léviter des trains dont le plus rapide au monde au Japon.

La supraconduction est cependant surtout appliquée aujourd'hui aux courants faibles, c'est-à-dire aux applications de traitement de l'information. [3]

Plus de la moitié des éléments de base de la classification périodique sont supraconducteurs si on les refroidit suffisamment. Dans certains cas, il faut en plus appliquer une pression sur le matériau. [4] La complexité des technologies de refroidissement à de très basses températures limite encore les applications des supraconducteurs. Des progrès techniques sont toutefois attendus pour réduire partiellement cette contrainte. [5] Les chercheurs s'appliquent actuellement à trouver une explication à la supraconductivité des éléments les plus « chauds » (cette « haute température » restant inférieure à -135°C).

Au début du XXe siècle, Kamerlingh Onnes cherche à comprendre et mesurer les propriétés des métaux à très basse température. En avril 1911, il constate une chute très soudaine jusqu'à zéro de la résistance du mercure en dessous de 4,2 K (environ -269°C). Il qualifie ce phénomène de « supraconductivité » le jour où il reçoit le Prix Nobel en 1913[6]

Onnes découvre ensuite que d'autres métaux comme l'étain, le plomb ou l'aluminium sont aussi supraconducteurs. Les chimistes et les physiciens découvrent de nouveaux matériaux

supraconducteurs et cherchent à en améliorer les performances : à moins basse température, résistant à des champs magnétiques plus élevés...

Il faut par la suite attendre plus de 40 ans pour que trois physiciens, Bardeen, Cooper et Schrieffer, parviennent à expliquer clairement la supraconductivité dans les métaux en 1957 (modèle théorique appelé depuis « BCS », de leurs initiales). [2]

Depuis lors, les chimistes et les physiciens inventent de nouveaux matériaux supraconducteurs et cherchent à en améliorer les performances : à moins basse température, résistant à des champs magnétiques plus élevés ou à des courants électriques plus forts, etc. Ces matériaux sont la plupart du temps artificiels et synthétisés en laboratoire. [7]

2. Explications physiques

- *L'absence de résistance électrique*

Dans un supraconducteur, la résistance électrique s'annule très soudainement en dessous d'une température appelée « température critique », T_c . Le matériau conduit alors parfaitement le courant. Par exemple, un courant électrique peut continuer à circuler indéfiniment dans un anneau supraconducteur, une fois l'alimentation débranchée. [1]

A l'échelle atomique, lorsqu'un matériau devient supraconducteur à très basse température, ses électrons (qui sont aussi des ondes à un niveau quantique) s'associent par paires. Toutes les paires d'électrons se superposent alors les unes aux autres pour former une seule onde quantique (le « condensat ») qui devient insensible aux défauts du matériau, faisant ainsi disparaître toute résistance électrique. **Figure I.1[8]**

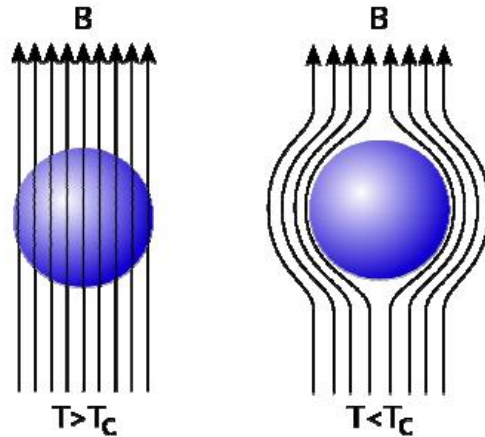
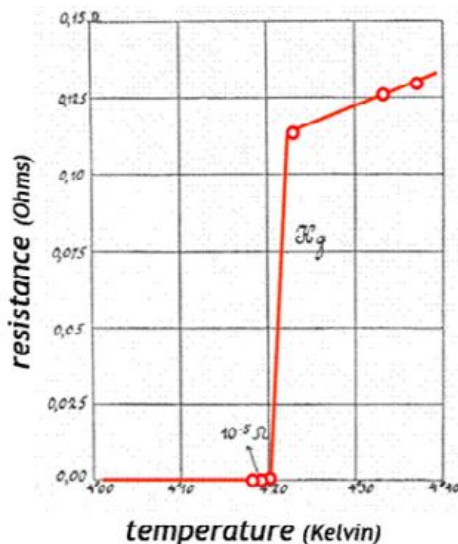


Figure I.1. Illustration des deux propriétés caractéristiques de la supraconductivité: Courbe de la résistivité du Mercure en fonction de la température montrant la transition supraconductrice à 4,2K - Image de l'expulsion du champ magnétique dans l'état supraconducteur.

- **La modification du magnétisme**

Les champs magnétiques sont profondément affectés dans un supraconducteur :

Ils peuvent s'annuler complètement dans le matériau (effet Meissner). Cet effet se caractérise dans un supraconducteur par l'extériorisation des champs magnétiques; Ils peuvent être gelés dans la configuration où ils se trouvaient au passage à l'état supraconducteur (piégeage des vortex).

On observe l'un ou l'autre de ces effets selon la nature du matériau supraconducteur. Il est possible de faire léviter un aimant en combinant ces effets dans un système : l'effet Meissner repousse l'aimant du supraconducteur alors que le piégeage des vortex va maintenir l'aimant à l'endroit où il se trouvait quand le supraconducteur a été refroidi. L'aimant est alors piégé sans être attiré pour autant. [9- 11]

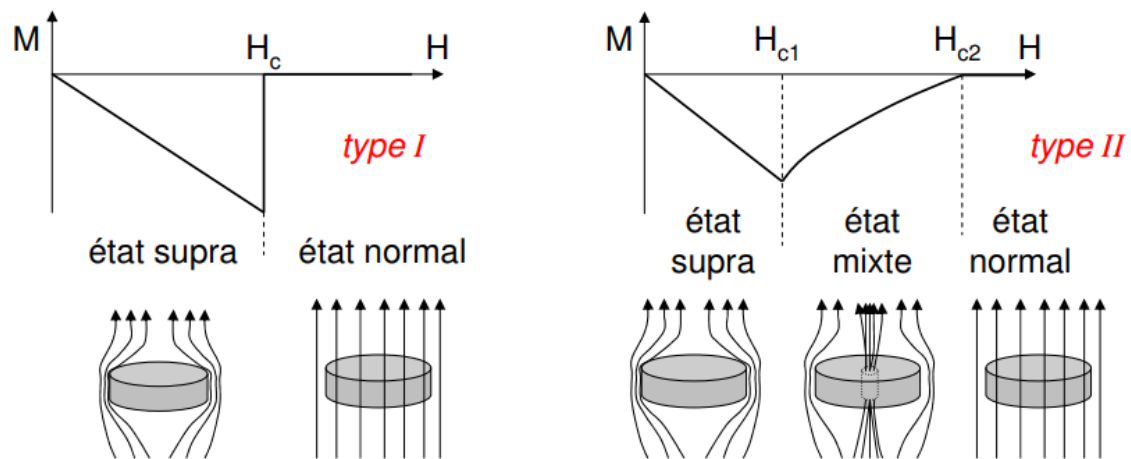


Figure I.2. Illustration du comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique : courbes de l'aimantation du système en fonction du champ appliqué pour les deux types de supraconducteurs

3. Applications des supraconducteurs

a) Transport électrique par câbles supraconducteurs

Un câble supraconducteur conduit le courant électrique sans résistance, donc sans pertes (par effet Joule). Il permet ainsi d'atteindre une capacité de transport nettement plus forte qu'un câble traditionnel (facteur 3 à 5). Cela permet d'augmenter la capacité d'un réseau saturé sans travaux de génie civil et sans augmentation des emprises au sol, exception faite des installations de refroidissement. [12]

Les gains liés à l'absence de dissipation d'énergie sont contrebalancés par les coûts de refroidissement du câble.

Dans le contexte d'une augmentation de la puissance électrique dans certaines grandes métropoles, les câbles supraconducteurs constituent une alternative économique très intéressante au développement d'un nouveau câble résistif de plus forte capacité. Sa signature thermique nulle apporte beaucoup de souplesse dans l'installation d'un câble. [13,14]

D'un point de vue économique, les gains liés à l'absence de dissipation d'énergie sont toutefois contrebalancés par les coûts de refroidissement du câble. La supraconductivité des câbles n'est pas très favorable d'un point de vue cryogénique du fait du rapport élevé entre la surface et le volume. Par ailleurs, le bilan énergétique d'un câble supraconducteur est plus favorable que celui d'un câble classique uniquement au-delà d'un certain courant, compte tenu des pertes du cryostat qui le

refroidit. Notons enfin qu'un câble supraconducteur peut parfois subir des faibles pertes lorsqu'il est parcouru par un courant alternatif, à 50 ou 60 Hz par exemple.

La technologie des câbles supraconducteurs a acquis une certaine maturité grâce à de nombreuses réalisations. Par exemple la société Nexans(3) exploite depuis mars 2008 les 600 m de câble supraconducteur véhiculant le plus de puissance au monde (600 MW) aux États-Unis (projet LIPA).[15]

b) Limiteurs de courant ou « Fault Current Limiter » (FCL)

Les câbles supraconducteurs peuvent également contribuer à améliorer la sécurité d'un réseau électrique en intégrant un limiteur de courant. Le FCL peut être comparé à un « super fusible » permanent puisqu'il se régénère automatiquement après un défaut d'alimentation. [16]

Les câbles supraconducteurs peuvent également contribuer à améliorer la sécurité d'un réseau électrique en intégrant un limiteur de courant.

Un limiteur de courant est un appareil qui limite automatiquement et naturellement le courant dès qu'il dépasse une valeur prédéterminée. Les courants ne sont actuellement pas limités mais seulement coupés par des disjoncteurs, entraînant des ruptures de la transmission d'électricité. [17]

Le FCL peut être comparé à un « super fusible » permanent puisqu'il se régénère automatiquement après un défaut d'alimentation. Il est basé sur la transition intrinsèque et pratiquement instantanée d'un état sans résistance d'un élément supraconducteur à un état fortement résistif lorsque le courant franchit une certaine valeur. [17]

Si la transition entre mode supraconducteur et dissipatif est extrêmement rapide (des millièmes de secondes), la récupération du courant « normal » prend beaucoup plus de temps et peut atteindre quelques minutes. [18]

Il existe actuellement 2 FCL fonctionnant de manière très satisfaisante dans le réseau européen au Royaume-Uni et en Allemagne.

c) Stockage d'énergie : le SMES (« Superconducting Magnetic Energy Storage »)

De l'énergie peut être stockée via un courant électrique envoyé dans une bobine de fil supraconducteur. Une fois la bobine court-circuitée (refermée sur elle-même), le courant circule quasi-indéfiniment sans pertes et produit un champ magnétique « éternel » L'énergie est donc

stockée dans la bobine sous forme magnétique et électrique et peut ensuite être récupérée en un temps très court.

Les SMES ont une forte densité de puissance (mais une densité d'énergie modérée), un nombre de cycle de charge-décharge extrêmement élevé et un excellent rendement de conversion d'énergie (supérieur à 95%).

Plusieurs SMES ont démontré leurs performances et capacités opérationnelles pour des puissances dans la gamme du mégawatt et des durées de l'ordre de la seconde. Ils ont été utilisés comme sources interruptibles (« onduleurs ») pour des charges sensibles ou pour stabiliser des réseaux électriques. Certains réseaux utilisent déjà ces dispositifs, les retours d'expérience étant notamment importants aux États-Unis et au Japon. Néanmoins, le nombre de SMES vendus demeure faible à cause du coût initial élevé et de la concurrence de technologies de stockage plus matures. [19] [20]

Un SMES sert également de source de courant « impulsionnelle » : c'est une excellente solution pour des alimentations non interruptibles ou certains équipements statiques permettant d'améliorer le fonctionnement des réseaux électriques. [21]

d) Trains du futur

Les propriétés « mécaniques » de la supraconductivité sont exploitées dans le domaine des transports : l'opposition entre un champ magnétique fixe (la voie) et un champ magnétique embarqué (bobines supraconductrices placées et refroidies à bord du train) permet de faire « léviter » des trains sans frottement entre corps solides.

Au Japon, le train le plus rapide du monde (603 km/h testé en avril 2015) utilise des supraconducteurs et lévite à plusieurs centimètres au-dessus de ses rails. Le développement commercial de ces trains est encore limité par le coût des rails spéciaux qui sont nécessaires pour les faire circuler.

e) Applications hors énergie

La supraconduction est aujourd'hui davantage appliquée aux courants faibles, c'est-à-dire aux applications de traitement de l'information comme les téléphones portables ou les ordinateurs.

En médecine, les IRM utilisent de très forts champs magnétiques créés par une bobine de fil supraconducteur. Pour les IRM, la supraconductivité permet de produire des champs magnétiques

qui vont jusqu'à 500 000 fois le champ terrestre : aucun autre dispositif ne peut permettre une telle performance dans un volume d'une dizaine de mètres cubes. [22]

Les filtres les plus performants disponibles pour les antennes relais des réseaux mobiles utilisent d'ores et déjà des supraconducteurs : un petit « frigo » refroidit le circuit électronique en utilisant l'énergie électrique.

En médecine, les IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) utilisent de très forts champs magnétiques créés par une bobine de fil supraconducteur plongé dans un liquide très froid comme l'hélium. On distingue parfois les « supraconducteurs classiques » des « nouveaux supraconducteurs » selon qu'ils supra conduisent à basse température ou moins basse température. La frontière de cette définition reste toutefois floue.

Les chercheurs s'appliquent actuellement à trouver une explication à la supraconductivité des éléments les plus « chauds », dits « supraconducteurs à haute température critique » (aussi appelés « cuprates ») auxquels ne s'applique pas la théorie BCS. Précisons que cette « haute température » reste toutefois inférieure à -135°C . [8,23]

On se contente actuellement d'une explication « phénoménologique » qui fait intervenir une nouvelle phase non expliquée aux températures intermédiaires entre l'état supraconducteur et l'état normal : le « pseudogap ». Certains pensent que les paires d'électrons seraient formées durant cette phase mais devraient être encore refroidies pour pouvoir se condenser. La supraconductivité de ces matériaux est donc suffisamment connue pour qu'on puisse en maîtriser les technologies mais pas encore assez pour donner une explication théorique définitive. [11]

Les matériaux à haute température critique rendent notamment les systèmes de stockage « SMES » plus attractifs car ils permettent d'augmenter les performances massiques des aimants supra-con-ducteurs et de réduire le coût de la cryogénie (investissement et fonctionnement).

f) Ordre de grandeur et exemples

Parmi les supraconducteurs classiques, les plus utilisés à ce jour sont des alliages de la famille A15, notamment le NbTi (alliage de niobium et titane) supraconducteur sous 9 kelvins (-264°C) et résistant jusqu'à 15 teslas ou le plus performant et plus cher Nb₃Sn (alliage de niobium et étain) supraconducteur sous 18 kelvins (-255°C) et résistant à des champs jusqu'à 30 teslas. Ce sont ces alliages qui sont par exemple utilisés lors des IRM. [5]

Lors de certaines expériences, il a été constaté que les pertes liées à l'énergie stockée sous forme électromagnétique dans un dispositif supraconducteur étaient tellement infimes qu'elles seraient à peine détectables après 13,8 milliards d'années, l'âge de l'univers.

Depuis leur découverte en 2008, les pnictures de fer ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique en tant que deuxième grande classe de supraconducteurs à haute température critique après les cuprates. Ces composés, contenant typiquement du fer et un élément du groupe des pnictogènes (azote, phosphore, arsenic, antimoine), présentent une richesse remarquable du point de vue structural, électronique et magnétique.

Ce qui distingue les pnictures de fer est la coexistence et parfois la compétition entre l'ordre magnétique et la supraconductivité, deux phénomènes généralement antagonistes. En effet, dans la phase non dopée, ces matériaux adoptent souvent un état antiferromagnétique de type spin-density wave (SDW). Cependant, avec un dopage électronique ou chimique adéquat, cette phase magnétique est progressivement supprimée, laissant place à un état supraconducteur. Cela suggère une forte corrélation entre les fluctuations magnétiques et le mécanisme même de la supraconductivité. [11,24,25]

Sur le plan structural, les pnictures de fer possèdent des couches FePn (où Pn = pnictogène), qui jouent un rôle clé dans les propriétés électroniques. Ces couches bidimensionnelles favorisent une anisotropie électronique importante et des interactions inter-orbitales complexes, impliquant plusieurs bandes croisées au niveau de Fermi. Cette multiplicité orbitale rend la modélisation théorique plus riche mais aussi plus délicate, nécessitant souvent des approches au-delà de la théorie BCS conventionnelle.

En résumé, les pnictures de fer constituent une plateforme unique pour explorer des mécanismes de supraconductivité non conventionnelle, dans un contexte où les interactions magnétiques et électroniques s'entremêlent de manière subtile. Leur étude permet d'approfondir notre compréhension des états quantiques collectifs, tout en ouvrant la voie à la conception de nouveaux matériaux à haute performance.

4. Les Pnictures de Fer – Familles, Structures et Propriétés Magnétiques

Les pnictures de fer représentent une classe hétérogène mais unifiée de supraconducteurs à base de fer, découverts en 2008 avec $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Depuis, plusieurs familles structurales ont été identifiées, caractérisées par des empilements de couches FePn (Pn = As, P, Sb...), responsables

des propriétés électroniques et magnétiques remarquables. On distingue principalement quatre grandes familles:

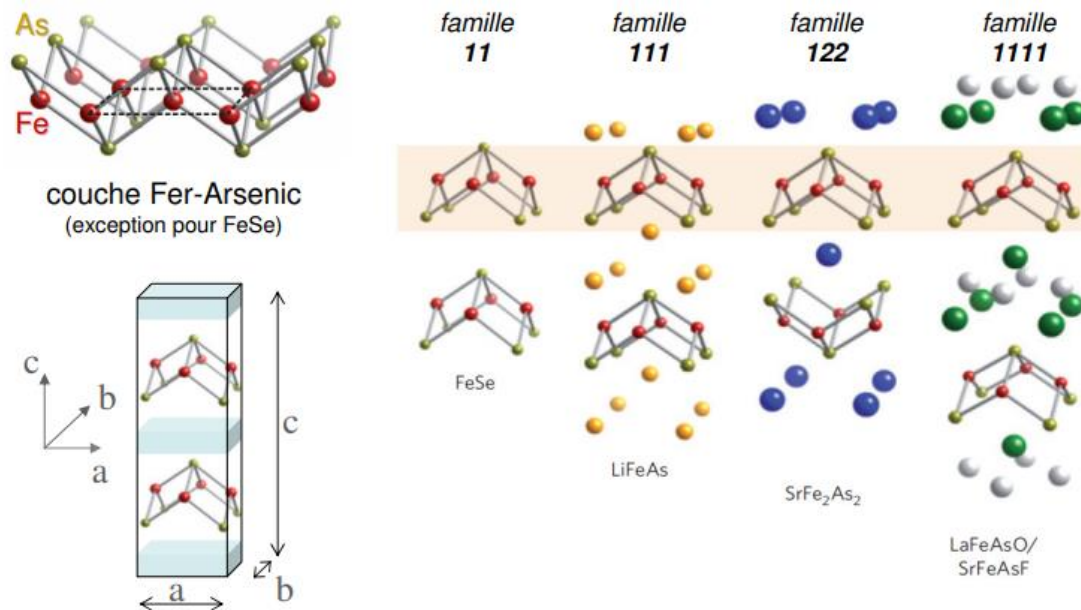


Figure I.3. Types de structures cristallines des matériaux supraconducteurs à base de Fer [8]
(Paglione and Greene, 2010).

- **La famille 1111 (type ZrCuSiAs)**

Exemple typique : LaFeAsO

Structure : Tétraédrique, formée de couches FeAs séparées par des couches d'oxyde et de lanthanide.

Caractéristiques magnétiques : Dans l'état non dopé, cette famille présente un ordre antiferromagnétique de type spin-density wave (SDW), accompagné d'une transition structurale orthorhombique. Le dopage (par exemple avec F) supprime progressivement l'ordre magnétique et induit la supraconductivité.

- **La famille 122 (type ThCr₂Si₂)**

Exemple : **BaFe₂As₂**

Structure : Couches FeAs intercalées entre des couches de baryum.

Caractéristiques magnétiques : Phase SDW similaire à la famille 1111, mais plus facilement accessible expérimentalement grâce à la qualité des monocristaux. Le dopage (par K, Co, etc.) induit une supraconductivité coexistante ou concurrente avec l'ordre magnétique.

- **La famille 111 (type LiFeAs)**

Exemple : **LiFeAs**

Sa structure est similaire aux autres, plans FeAs responsables de la conduction, séparés par des couches neutres de lithium, type tétragonal (groupe d'espace P4/nmm), similaire à NaFeAs. Paramètres de maille typiques : $a \approx 3.79 \text{ \AA}$, $c \approx 6.36 \text{ \AA}$. Température critique (T_c) : environ 18K, sans dopage ni pression. LiFeAs est supraconducteur intrinsèque, ce qui le distingue d'autres pnictures de Fer. Supraconductivité non conventionnelle multi-gap car plusieurs gaps sont détectés expérimentalement (ARPES, STM). Aucune transition magnétique macroscopique observée. le moment magnétique local est très faible ou nul sur l'atome du Fer. Cela fait de LiFeAs un cas à part, souvent étudié comme un supraconducteur intrinsèquement non magnétique.[\[26\]](#)

Sa Structure électronique à plusieurs bandes traversant le niveau de Fermi confirme un état supraconducteur déjà testé expérimentalement par ARPES qui est en bon accord avec la DFT. Or, l'absence de phase antiferromagnétique précédant la supraconductivité, fait du LiFeAs un système particulier et idéal pour tester des modèles théoriques de supraconductivité sans interférence magnétique.

- **La famille 11 (type PbO)**

Exemple : **FeSe**

Structure : La plus simple parmi les pnictures de fer, composée uniquement de couches FeSe.

Caractéristiques magnétiques : En apparence non magnétique dans la phase standard, mais fortement influencée par les pressions externes ou substitutions. Elle montre une sensibilité exceptionnelle aux conditions de croissance et à la pression, ce qui affecte drastiquement la température critique. [\[27\]](#)

4.1. Comportement magnétique global et liens avec la supraconductivité

Dans la plupart des familles, l'état fondamental à température ambiante ou légèrement inférieure est antiferromagnétique, avec des moments localisés ou partiellement délocalisés sur les

atomes de fer. La supraconductivité émerge généralement après suppression de cet ordre magnétique par dopage chimique, pression ou substitution isovalente, ce qui suggère un lien direct entre les fluctuations magnétiques et le mécanisme d'appariement des paires de Cooper.

Ces matériaux sont donc considérés comme des supraconducteurs non conventionnels, où le rôle de la phononique classique (comme dans la théorie BCS) est contesté au profit d'un mécanisme basé sur des fluctuations de spin ou des couplages inter-orbitaux. Cependant, plus que la structure électronique, l'arrangement magnétique des atomes influe grossièrement sur l'apparition de la supraconductivité. Ci-dessous, une représentation simplifiée des atomes d'un composé trinaire comme choisi dans ce travail, dans un état paramagnétique et antiferromagnétique stripe [28]

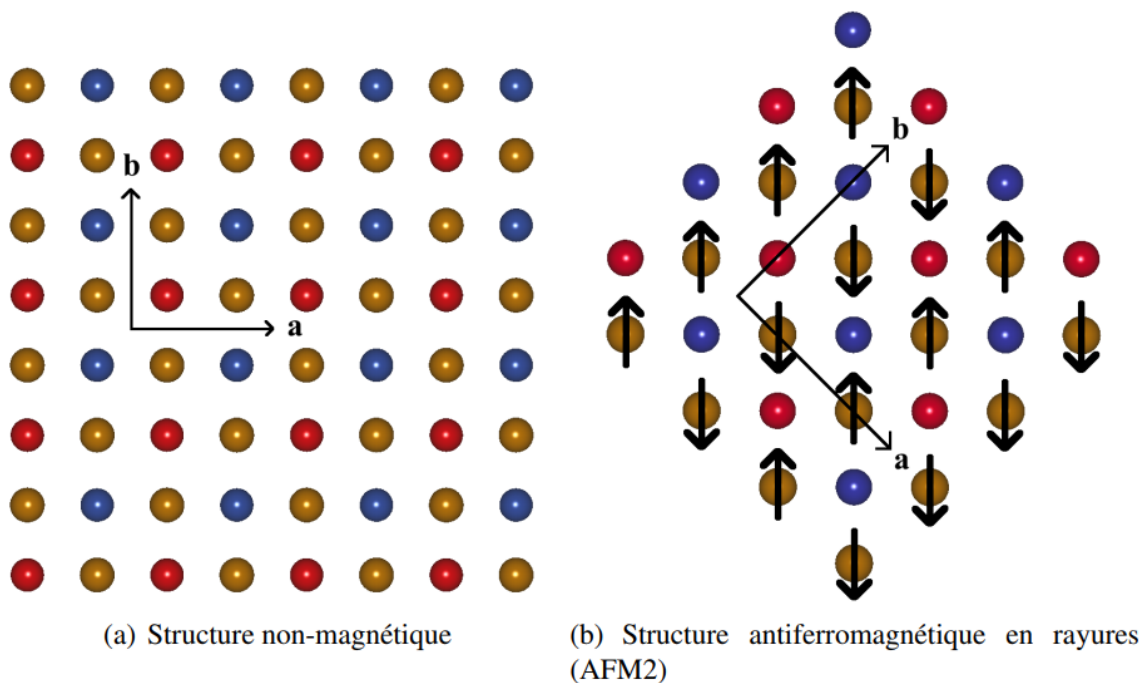


Figure I.4. Structure paramagnétique et magnétique dans le plan Fe-As des pnictures de Fer

En rouge, nous avons les atomes d'arsenic sur le plan supérieur, en bleu, les atomes d'arsenic sur le plan inférieur, et en doré, les atomes de Fer. Les flèches sur les atomes de fer indiquent le sens du spin sur ces atomes. Les sens des vecteurs primitifs sont exprimés dans la direction des axes définis par a et b , les paramètres de maille. Dans la figure 1.3(a) nous n'avons aucun spin sur les atomes de fer et $a=b$. Dans la figure 1.3(b), nous avons un $a>b$ et un alignement en rayures des spins (AFM2).

4.2. Modélisation Théorique des Pnictures de Fer

La compréhension des propriétés électroniques, magnétiques et supraconductrices des pnictures de fer repose largement sur des approches théoriques, en particulier les méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces méthodes permettent d'explorer les structures de bande, la densité d'états (DOS), les moments magnétiques, et d'estimer les effets du dopage ou de la pression. [29]

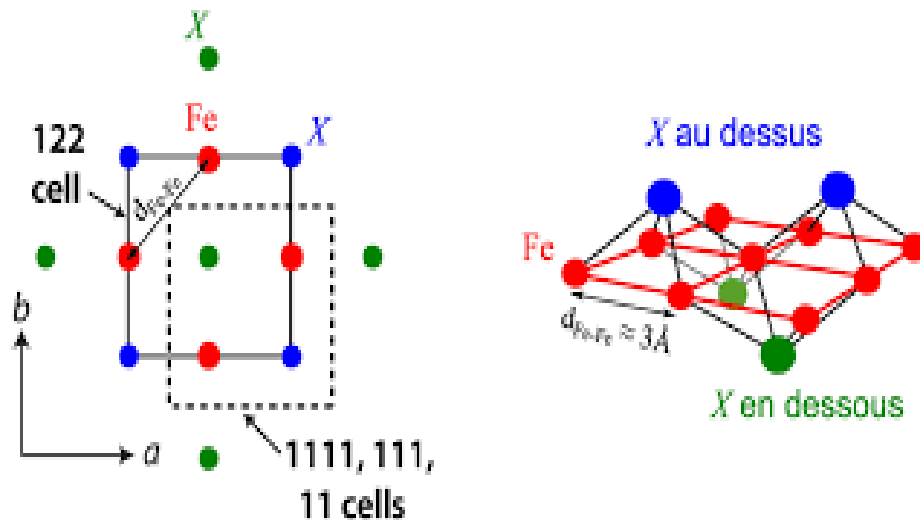


Figure I.5. Gauche : bases des mailles à 2 Fe des composés 122 (traits plein) et 11, 111, 1111 (pointillés) [22] Droite : vision 3D des positions des atomes (X = As ou Se) par rapport aux plans Fe [30].

4.3. La DFT (Density Functional Theory)

La DFT constitue la base des études électroniques sur les pnictures de fer. Elle permet d'obtenir la structure de bande dans l'état fondamental, à partir de la résolution des équations de Kohn-Sham pour un système périodique (décrites plus en détail en chapitre II). Cependant, deux approximations principales sont nécessaires :

LSDA (Local Spin Density Approximation) ou GGA (Generalized Gradient Approximation) pour le terme d'échange-corrélation. [27,30]

Spin-polarisation pour simuler les phases magnétiques (notamment les états antiferromagnétiques SDW). Les calculs DFT révèlent une structure multi-bande complexe, dominée par les orbitales 3d du fer, avec plusieurs bandes croisant le niveau de Fermi. Les phases magnétiques sont souvent

reproduites qualitativement, bien que la valeur absolue des moments magnétiques calculés soit souvent surestimée par rapport aux résultats expérimentaux.

Un ajout plus spécifique aux calculs DFT, est la DFT+*U* (*Correction de Hubbard*), destinée à corriger la sous-estimation des effets de corrélation dans les orbitales 3d du fer, on introduit une correction Hubbard *U* : [31]

La DFT+*U* permet de mieux localiser les électrons d, améliorant parfois la prédiction des états magnétiques et des écarts énergétiques. [32]

Cependant, les pnictures de fer étant considérés comme modérément corrélés, le choix du paramètre *U* est délicat et doit être justifié par comparaison aux données expérimentales ou à des méthodes plus sophistiquées. [33]

Au-delà de la DFT, plusieurs méthodes avancées sont utilisées :

- ***Dynamical Mean Field Theory (DMFT)***

La méthode DFT+DMFT combine la précision de la DFT avec un traitement dynamique des corrélations électroniques locales. Elle permet d'accéder à la physique des états excités, des effets de température et de la normalisation de la masse effective. [19,34]

- ***Modeles multi-orbitaux(hubbard a 5 bandes):***

À partir des structures de bande DFT, des modèles effectifs à plusieurs orbitales (souvent cinq pour les 3d de Fe) sont construits, incorporant des termes de Coulomb (*U*), d'échange de Hund (*J*), et d'hybridation. [35]

- ***Calculs de susceptibilité et symétrie de l'ordre supraconducteur***

Un aspect central dans la modélisation des pnictures est la détermination de la symétrie de la fonction d'onde supraconductrice. Contrairement aux supraconducteurs conventionnels à symétrie *s*-isotrope, les pnictures présentent une symétrie complexe, souvent interprétée comme *s*_± (changement de signe entre les poches électroniques et les poches de trous), suggérée par les calculs de susceptibilité magnétique et les interactions inter-poches. [36-37]

En conclusion, la modélisation des pnictures de fer nécessite une combinaison d'approches, depuis la DFT standard jusqu'à des méthodes avancées tenant compte des corrélations électroniques, de la structure multi-bande et de la complexité magnétique. Ces outils sont indispensables pour éclairer les mécanismes à l'origine de la supraconductivité non

conventionnelle. Dans ce qui suit, un chapitre détaillé sur la méthode de calcul employée, la DFT, the “Density Functional Theory”

Références

- [1] Tinkham, M. (2004). *Introduction to Superconductivity* (2nd ed.). Dover Publications.
- [2] Poole, C. P., Farach, H. A., Creswick, R. J., & Prozorov, R. (2014). *Superconductivity* (3rd ed.). Academic Press.
- [3] Clarke, J., & Braginski, A. I. (Eds.). (2004). *The SQUID Handbook: Vol. 1. Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*. Wiley-VCH.
- [4] CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives). "La supraconductivité : Un phénomène aux multiples applications." *Disponible sur* : <https://www.cea.fr>
- [5] Larbalestier, D., Gurevich, A., Feldmann, D. M., & Polyanskii, A. (2001). High-Tc superconducting materials for electric power applications. *Nature*, 414(6861), 368–377. <https://doi.org/10.1038/35104600>
- [6] Onnes, H. K. (1911). The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*, 120b.
- [7] Hosono, H., Yamamoto, A., Hiramatsu, H., & Ma, Y. (2015). Recent advances in iron-based superconductors toward applications. *Materials Today*, 18(9), 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.02.003>
- [8] J. Paglione and R. L. Greene, "High-temperature superconductivity in iron-based materials," *Nature Physics*, vol. 6, pp. 645–658, 2010. doi: 10.1038/nphys1759
- [9] Brandt, E. H. (2003). The flux line lattice in high-temperature superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 57(1), 1–74. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/57/1/201>
- [10] CEA. (n.d.). *Lévitation magnétique et effet Meissner*. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. <https://www.cea.fr>
- [11] D. C. Johnston, "The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides," *Advances in Physics*, vol. 59, no. 6, pp. 803–1061, 2010. doi: 10.1080/00018732.2010.513480.
- [12] Heinrich, F., & Schwarz, J. (2005). *Superconducting cables and their application to electrical power systems*. *Journal of Applied Physics*, 97(8), 084908. <https://doi.org/10.1063/1.1882415>
- [13] RTE & Nexans. "Les câbles supraconducteurs : une technologie d'avenir pour le transport d'électricité." (*Disponible via les sites de RTE ou Nexans*)
- [14] Heinrich, F., & Schwarz, J. (2005). *Superconducting cables and their application to electrical power systems*. *Journal of Applied Physics*, 97(8), 084908. <https://doi.org/10.1063/1.1882415>
- [15] Nexans. (2008). *LIPA Project: The World's First 600-meter Superconducting Cable*. Retrieved from <http://www.nexans.com> (si vous avez une source en ligne pour ce projet).

- [16] Sarkar, P., et al. (2019). *Super-Fuse Materials and Their Role in Electrical Protection Systems*. Journal of Materials Science.
- [17] Noé, M., & Steurer, M. (2007). *High-temperature superconductor fault current limiters: Concepts, applications, and development status*. *Superconductor Science and Technology*, 20(3), R15–R29. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/3/R01>
- [18] Yamada, K., Izumi, M., Shikimachi, K., & Murakami, M. (2007). Recovery characteristics of YBCO-coated conductors for fault current limiter application. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 463–465, 1142–1145. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.03.272>
- [19] (Explication du condensat et du mécanisme quantique – accessible et rigoureuse) CNRS. "Supraconductivité : quand la résistance tombe à zéro." <https://www.cnrs.fr>
- [20] Goyal, A., Rupich, M. W., & Selvamanickam, V. (2009). The status and prospects of high-temperature superconducting materials and applications. *MRS Bulletin*, 34(9), 624–630. <https://doi.org/10.1557/mrs2009.171>
- [21] J. Paglione and R. L. Greene, "High-temperature superconductivity in iron-based materials," *Nature Physics*, vol. 6, pp. 645–658, 2010. doi: 10.1038/nphys1759.
- [22] Poole, C. P., Farach, H. A., Creswick, R. J., & Prozorov, R. (2014). *Superconductivity* (2nd ed.). Academic Press. *Chapitre pertinent : Chapter 12 – Applications: Magnetic Resonance Imaging (MRI)*, p. 505–520.
- [23] Lee, P. A., Nagaosa, N., & Wen, X.-G. (2006). Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 78(1), 17–85. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.17>
- [24] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., & Hosono, H. (2008). Iron-based layered superconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3296–3297. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>
- [25] Mazin, I. I., & Johannes, M. D. (2008). Spin-density waves and the interplay between magnetism and superconductivity in iron-based superconductors. *Nature*, 455(7215), 901–905.
- [26] Tapp, J. H., Tang, Z., Lv, B., Sasmal, K., Lorenz, B., Chu, P. C. W., & Guloy, A. M. (2008). *LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c = 18$ K*. *Physical Review B*, 78(6), 060505.
- [27] D. J. Singh and M. H. Du, "Density Functional Study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 23, p. 237003, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.237003.

- [28] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar, "Correlation Effects in the Electronic Structure of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ from Dynamical Mean Field Theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 22, p. 226402, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.226402.
- [29] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar, "Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides," *Nature Materials*, vol. 10, no. 12, pp. 932–935, 2011. doi: 10.1038/nmat3120.
- [30] Griffin, S. M., & Spaldin, N. A. (2014). *A density functional theory study of FeAs comparing LDA+U, GGA+U and hybrid functionals.* arXiv preprint arXiv:1401.2277. <https://arxiv.org/abs/1401.2277>
- [31] Mazin, I. I. (2010). *Superconductivity gets an iron boost.* *Nature*, 464(7286), 183–186. <https://doi.org/10.1038/nature08914>
- [32] Yu, M., Yang, S., Wu, C., & Marom, N.(2020). *Machine learning the Hubbard U parameter in DFT+U using Bayesian optimization.* npj Computational Materials, 6, 180.
- [33] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K.(1991). *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I.* *Physical Review B*, 44(3), 943–954.
- [34] Aichhorn, M., Prourovskii, L., Vildosola, V., Ferrero, M., Parcollet, O., Miyake, T., Georges, A., & Biermann, S. (2009).
- [35] Luo, Q., Martins, G., Yao, D.-X., Daghofer, M., Yu, R., Moreo, A., & Dagotto, E.(2010). *Neutron and ARPES constraints on the couplings of the multiorbital Hubbard model for the pnictides.* arXiv preprint arXiv:1007.1436.
- [36] K. Kuroki et al., "Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 8, p. 087004, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.087004.
- [37] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, "Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides," *New J. Phys.*, vol. 11, p. 025016, 2009. doi: 10.1088/1367-2630/11/2/025016.

CHAPITRE II

METHODE DE CALCUL

1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux qui peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différentes approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. Ces approximations communes DFT sont les suivantes :

L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à 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 de *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger [2]. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement

par diverses approximations rendant facile sa résolution. Le traitement de ce “problème à plusieurs corps” en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r})$$

Dans laquelle $\hat{H}$ représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps, $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système. Tel que $\vec{R} = \{\vec{R}_i; i = 1, \dots, N_n\}$ sont les coordonnées des noyaux, N_n est le nombre d'atomes dans le système et $\vec{r} = \{\vec{r}_i; i = 1, \dots, N_e\}$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons. Où dans le cas simple, l'hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R})$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_e(\vec{r})$, $\hat{T}_n(\vec{R})$, $\hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r})$, $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$, $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités (S.I) :

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}, \text{ Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}, \text{ Énergie cinétiques des } N \text{ noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{nn}(\vec{R}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

e est la charge de l'électron m est la masse de l'électron.

M est la masse de noyau.

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$ Définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$\vec{R}_i, \vec{R}_j$ Définissant les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

L'Hamiltonien global s'écrit:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est à $(N+M)$ particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre

d'électrons de valence de l'ordre de 10^{25} qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de 10^{24} cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation appelée « adiabatique », il proposée par **Born** et **Oppenheimer** [3], visait à simplifier l'équation de Schrödinger, en tenant en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les électrons et les noyaux. On peut donc, découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons.

On les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons du système. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. On néglige ainsi l'énergie cinétique $\hat{T}_n$ et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique comme suit :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r})$$

Soit :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

La difficulté réside toujours dans le terme $\hat{V}_{ee}$, qui est contrairement à $\hat{T}_e$ et $\hat{V}_{ne}$, couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

2.2. Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [4], où l'on considère les électrons comme indépendants, chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, ce qui permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est [5]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$$

$$\text{Avec : } \mathbf{v}_{ext}(\vec{r}) = -e^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}$$

Et : $\mathbf{v}_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ est l'action des autres électrons, où l'on considère que ces électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$. C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $\mathbf{v}_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins [6].

2.3. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur (**Figure II.1**) que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad ; \quad \int \rho(\mathbf{x}) = N; \rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r})$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(\mathbf{r})$ définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'information pour décrire le système (**Figure II. 1**), tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [7].

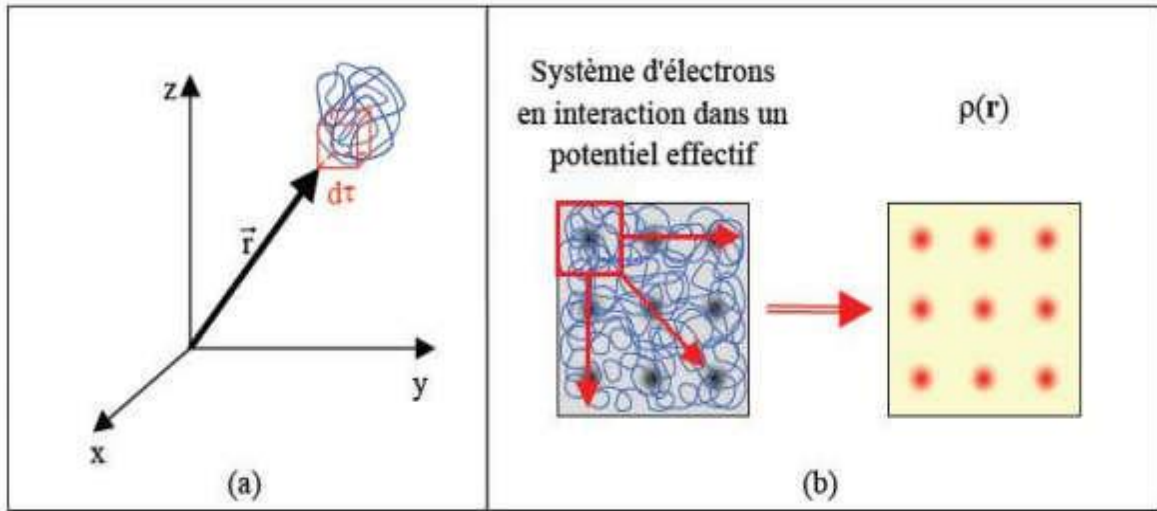


Figure II.1: Définition de la densité électronique (représentation schématique).

La fonction d'onde, La densité d'électrons $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel de Hartree, $v_H(\vec{r})$ sont interdépendants. C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [8].

L'équation de Hartree ne donne pas de très bons résultats car elle ne répond pas au principe d'exclusion de Pauli. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock [9].

2.4. L'approximation de Hartree-Fock

En 1928 deux ans après la publication de l'équation de Schrödinger, Hartree [10] a proposé une méthode pour résoudre cette équation pour les systèmes à plusieurs électrons. Cette approximation considère les électrons indépendants les uns des autres et appliquée pour la première fois aux atomes [11,12].

Dans cette approche, afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique Ψ par un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i :

$$\Psi_{ele}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{pmatrix}$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme :

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + v_H(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + v_{\text{ext}}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + v_x(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$$

Où $v_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock :

$$v_x(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{\text{Ne}} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Les systèmes étudiés comportant un grand nombre d'électrons et le caractère non local du potentiel d'échange introduit par Fock rendent les équations de Hartree-Fock difficiles à résoudre. Slater [13] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$v_x(\vec{r}) = -6\alpha\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi}\right)^{1/3}$$

Où : α est un paramètre sans dimension.

Cette méthode de Slater dite la méthode X_α permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels, mais elle conduit à des résultats pas toujours satisfaisants à cause de l'ignorance des corrélations électroniques, car les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie en plus du terme d'énergie introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation.

L'énergie de corrélation (E_{corr}) est la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique (E_{exact}) et celle de Hartree-Fock :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

3.1. Fondement théorique

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une formulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. 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].

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) pour décrire les systèmes magnétiques.

Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [16] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [16] s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

- **Théorème 1** : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]$$

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ?

La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de **Hohenberg-Kohn** qui établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ et il s'énonce de la manière suivante:

- **Théorème 2** : On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $v_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

ρ_0 La densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

Où v_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules. Tandis que $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de **Hohenberg** et **Kohn**, avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle = T[\rho] + V[\rho]$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$.

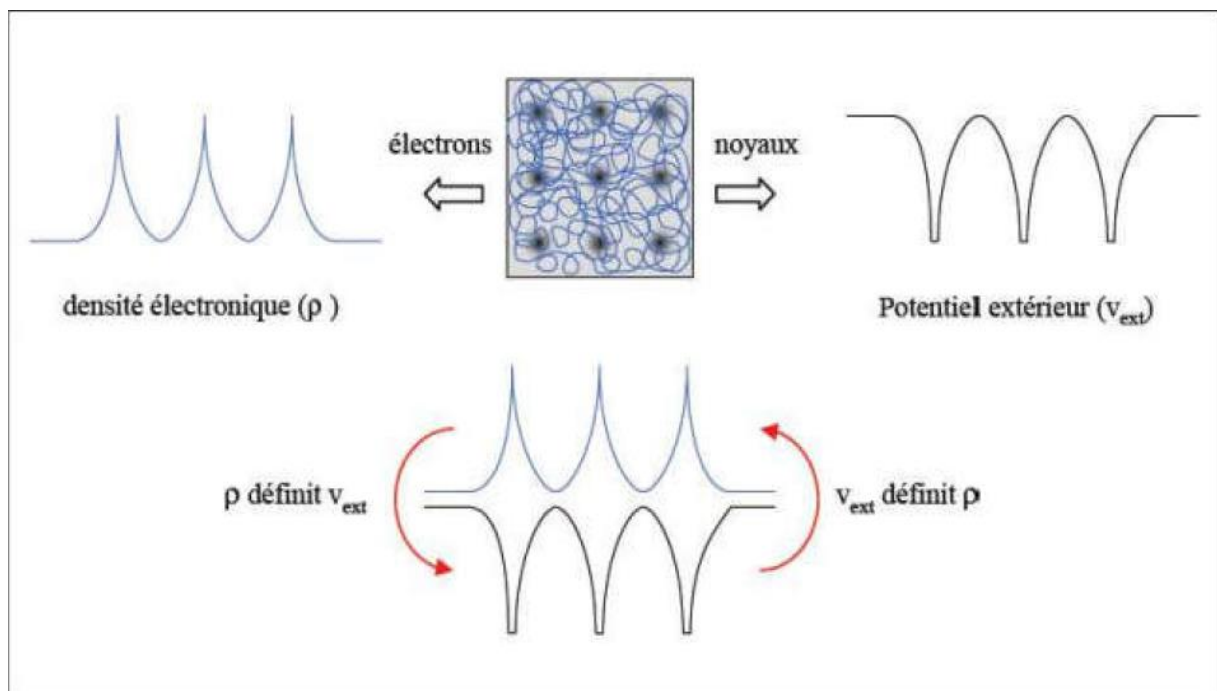


Figure II. 2: Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

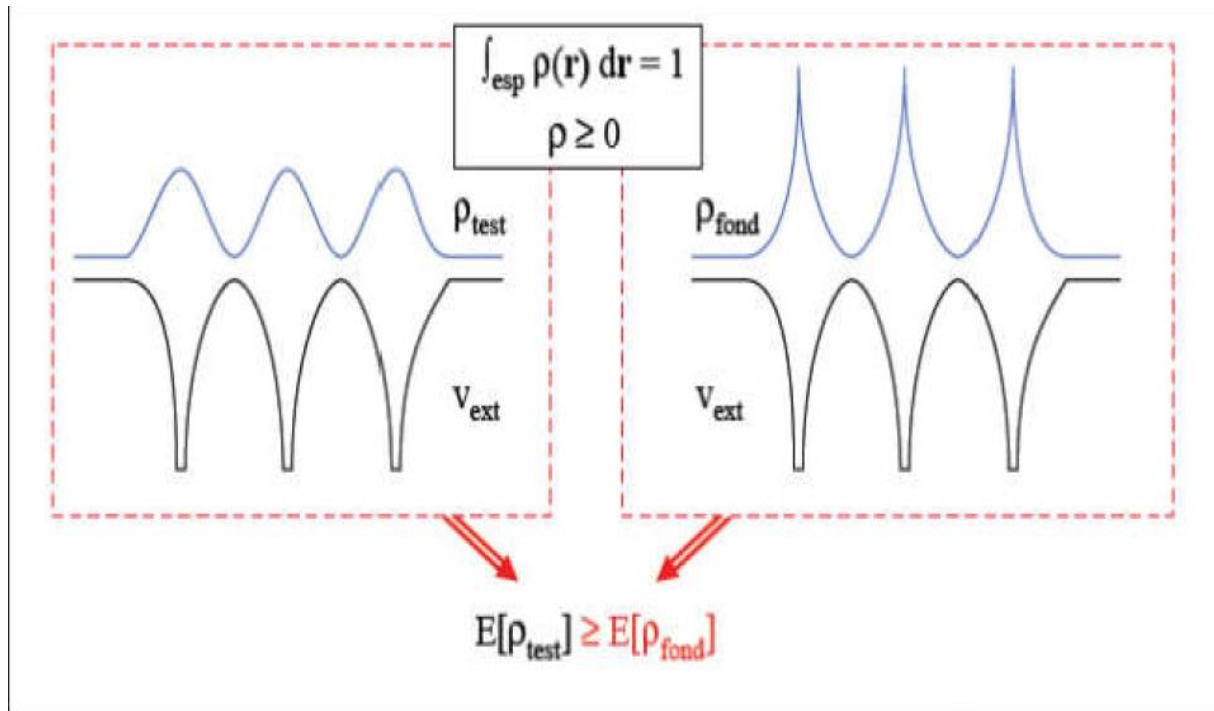


Figure II.3 : Second théorème de Hohenberg et Kohn

3.3. Equations de Kohn-Sham

En 1965 la théorie de la fonctionnelle de densité doit son succès à l'approche proposée par *Kohn* et *Sham* (KS) [17]. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de *Kohn* et *Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'*Hamiltonien*, par un système moins complexe facilement résolvable.

Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$.

$$E_{KS} = F[\rho] + \int d\mathbf{r}^3 v_{ext}(\mathbf{r}) = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d\mathbf{r}^3 v_{ext}(\mathbf{r})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel ; (Passage d'une description basé sur la fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (φ_i)).

$$T_S[\rho] = \langle \Psi_N | T_e | \Psi_N \rangle = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle$$

E_H L'énergie de *Hartree* ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}_i)$$

La solution du système auxiliaire de *Kohn* et *Sham* pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $\rho(\vec{r})$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = 0$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ Ceci nous donne la forme de *Kohn Sham* pour les équations de *Schrödinger* :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(\mathbf{r}) = 0$$

ε_i représentent les valeurs propres, et H_{KS} est l'*Hamiltonien* effectif

$$H_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) (*)$$

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} (**)$$

Les équations (*)-(**) sont connues sous le nom des équations de *Kohn* et *Sham*, avec la densité $\rho(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[\rho]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de *Hohenberg Kohn*.

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_S[\rho] + E_H[\rho])$$

Ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[\rho] + \langle \hat{v}_{int} \rangle - E_H[\rho]$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$.

L'efficacité de l'approche de *Kohn-Sham* dépend de la précision de l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression analytique est inconnue. Cependant, plusieurs approximations sont proposées.

4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de **Kohn** et **Sham** est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. En général, les effets dus aux interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange, appelé aussi la corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ; le principe de Pauli dit que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même endroit est nulle. 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.

La corrélation de Coulomb provient de la charge de l'électron et précisément de la répulsion électrostatique entre les électrons $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Elle correspond essentiellement à des effets de décorrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb ne dépend pas de 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 correction de "self-interaction", 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.

4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale (Local Density Approximation LDA) découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

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 $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

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

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

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

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})}$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{\frac{1}{3}}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s$$

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

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder* [18], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [19] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} r_s > 1$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002 \ln(r_s)r_s < 1$$

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Kohn et Sham* [17], *Ceperly et Alder* [18], *Perdew et Zunger* [19], *Wigner* [20], *Hedin et Lundqvist* [21] et *Perdew et Wang* [22].

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 :

$$E_{xc}^{LSAD}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] d^3r$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont

la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA.

4.2. L'approche LDA+U

La LDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes avec une densité électronique presque homogène comme les métaux alcalins. Cependant, il se trouve que la LDA échoue dans la description de certains oxydes des métaux de transition et de terre rares, autrement dit la LDA ne tient pas compte des fortes corrélations qui existe à l'intérieur des couches d et f de ce type de systèmes. , pour cette raison nous utilisons une méthode qui décrit correctement les systèmes fortement corrélés dans le cadre de la modification de la DFT. Par sa construction, cette méthode utilise les résultats de l'étude du modèle Hamiltonien type Hubbard où nous allons essayer de l'incorporer dans la fonctionnelle de la densité, le résultat est ce qui est appelé par la méthode (LDA+U).

4.3. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problèmes de la LSDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du Gradient Généralisée (GGA, Generalized Gradient Approximation). Cette approximation considère le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais, de manière plus générale, comme une fonction de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et de sa variation locale $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Une première approche (Gradient Expansion Approximation GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. [23]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

Le terme E_{xc} s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}$$

Où $f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme ϵ_{xc}^{hom} en LDA et LSDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de très nombreuses

paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Langreth et Mehl [24], Lee, Yang et Par (LYP) [25], Becke (B88) [26], Perdew et Wang (PW91) [27] et Perdew, Burke et Ernzerhof [28]. Comparée aux résultats obtenus via la LDA, la GGA rend plus souples les liaisons et tend à **améliorer** les énergies totales et les barrières énergétiques. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue comme méthode fournissant de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

5. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure. II.4. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

i : représente la i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :

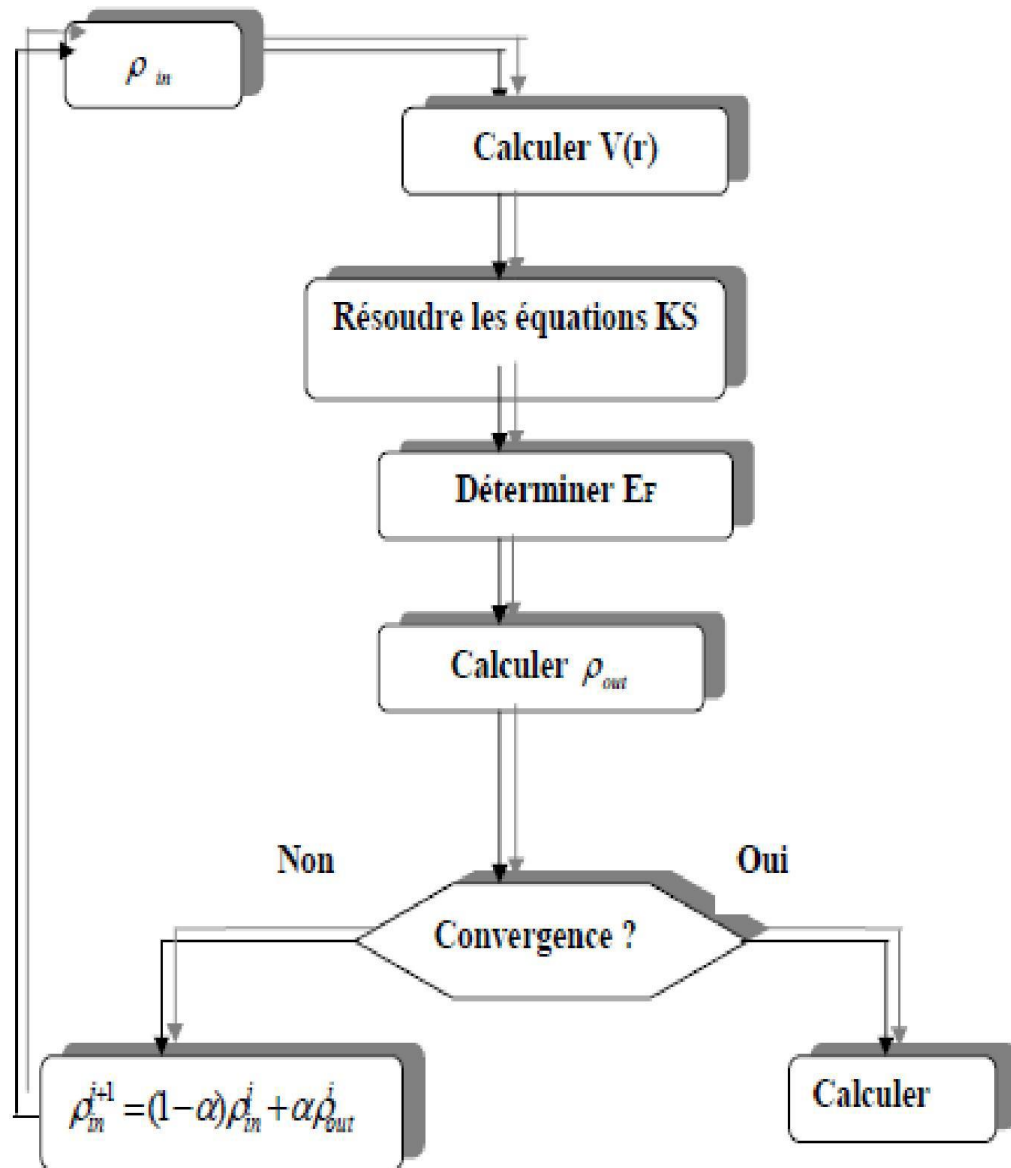


Figure II.4: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

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

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 nécessitant 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 basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29,30], utilisable, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
 - Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [30,31] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
1. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [32] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [33], [34] applicables à une plus grande variété de matériaux.

En 1937, Slater [32] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [35]. Cette méthode devienne la Méthode des ondes planes augmentées linéairement (FPLAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin Tin. Ce potentiel est représenté dans Figure. III.1 et Figure. III.2 selon cette approximation, le Potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$u(\vec{r}) = u(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$u(r)u_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que u_0 soit nulle [$u_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$u(\vec{r}) = \begin{cases} u(\vec{r}) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases}$$

Avec : $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

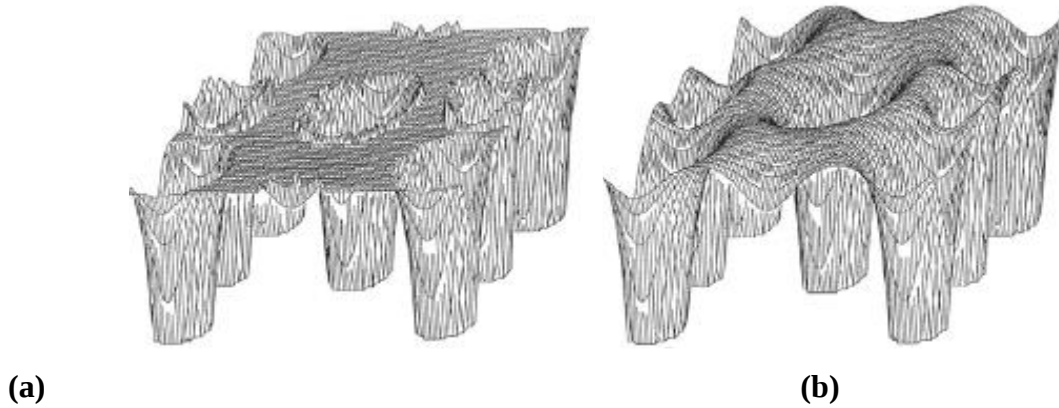


Figure II.5: (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet

6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure. III.2): Région de cœur et région interstitielle ; la région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'onde sont planes et le potentiel est constant. Donc, la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})} & \dots r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \dots r < r_0 \end{cases}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\vec{G}}$: Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [36] :

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

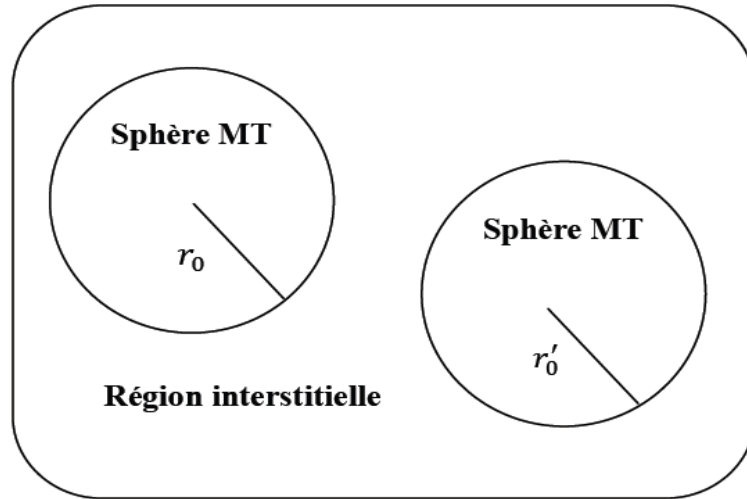


Figure II.6 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [37]

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [32] comme la montre l'équation suivante:

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

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les Ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas potentiel sphérique. Donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

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 [32]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans Les régions interstitielles. Ainsi après quelques calculs algébriques [36], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_{\mathbf{G}} J_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}|r_0) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et $\mathbf{r}$ est son rayon, Ainsi les sont A_{lm} Complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales pour l'énergie E_l .

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie, la fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (***) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et Les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la Méthode APW.

Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [35], ainsi que celui de Koelling et Abrman [38]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

6.2. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

6.2.1. Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \dots r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & \dots r < r_0 \end{cases}$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [37] comme suit :

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

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O((E - E_l)^4)$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

6.2.2. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie est de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

6.2.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [39], [40] et les métaux de transition [41],[42]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

7. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [43] a donné ces orbitales, notées « LO », sous forme d'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:

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases}\end{aligned}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

8. Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [44]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [45], les minéraux [46], les surfaces des métaux de transition [47], les oxydes non ferromagnétiques [48], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [49].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [50], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [51]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure II.7). Les différents programmes indépendants que comprend 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:

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**.

8.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de Convergence Soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ❖ **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- ❖ **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ❖ **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- ❖ **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- ❖ **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

8.3. Détermination des propriétés

Les différents processus de calcul (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont illustrés sur le diagramme de la Figure. III.3

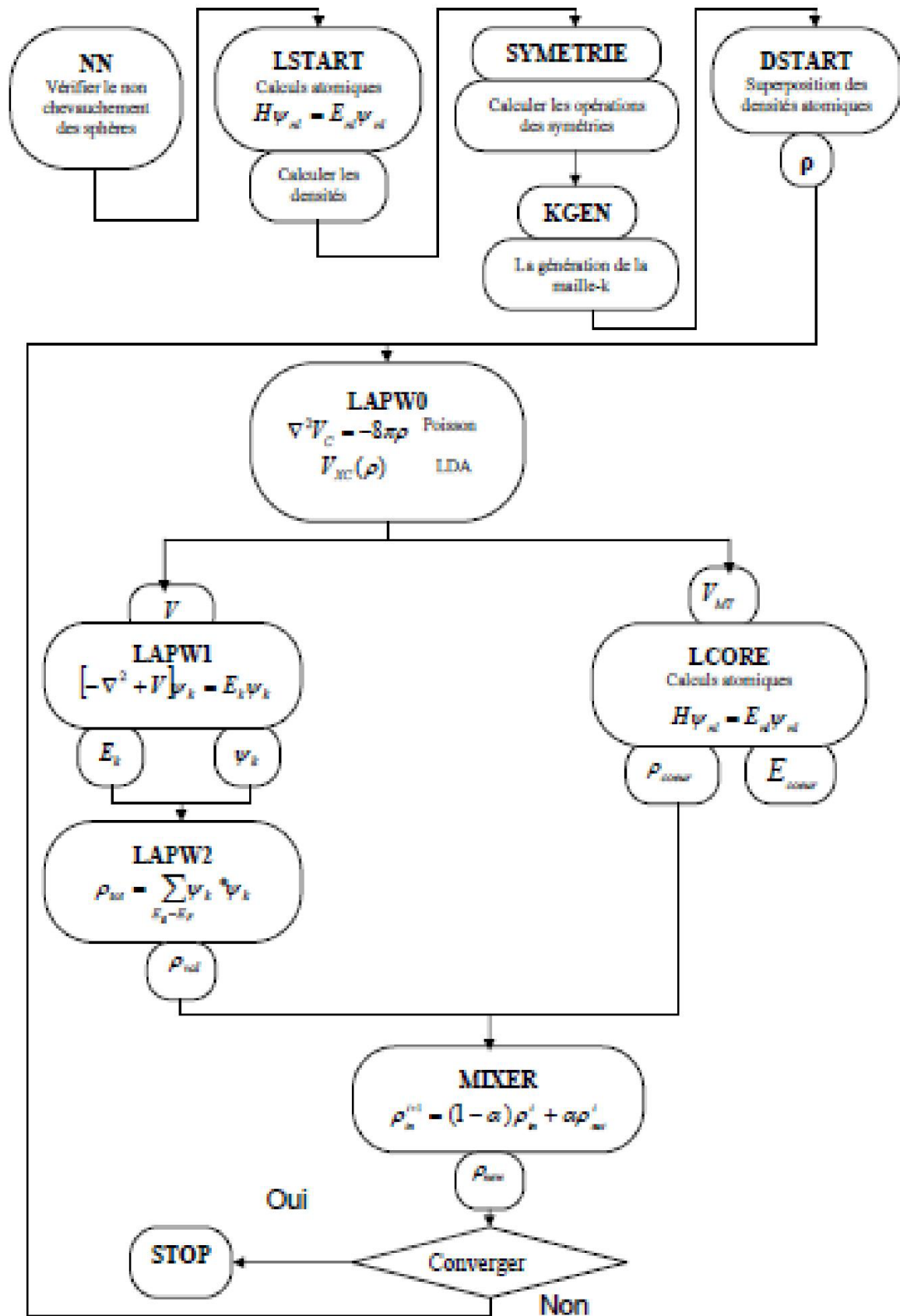


Figure II. 7: La structure du programme Wien2k

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. B136, 864 (1964).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84, 361 (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*87, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [5] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999)
- [6] Samir Matar, Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [7] X.blase,DFT-les fondaments ,ecole SEMAT(2000).
- [8] P. S. Moussounda, Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006)
- [9] V. A. Fock, *Z. phys.* 15, 126 (1930)
- [10] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [11] V.Fock: Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1),126-148, (1930).
- [12] D. R.Hartree.Proc.Camb. Phil. Soc.1928,24, 89.(b) V. Z.Fock. Physik.1930,24,89.
- [13] J. C. Slater, *phys. Rev.* 81, 385 (1930).
- [14] Thomas, L.H.proc.Camb.Phil.Soc.23, 542 (1927)
- [15] Fermi, E.Z. *Phys.* 48, 73 (1928).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23, 5048 (1980).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.* B 23, 5048 (1981).
- [20] E.Wigner, *Phys.Rev.* 46, 1001 (1934).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B 45, 13244 (1992).
- [23] F. Herman, J.P.Van Dyke, I.P. Ortenburger *Phys.Rev. Lett* , 22,807 (1969).
- [24] D.C. Langreth, M.J .Meht *Phys, Rev*, B28, (1983) 1809.
- [25] C. Lee, W, Yang, R.G. Parr, *Phys .Rev*, B37, 785 (1988).
- [26] A. D .Becke, *Phys, Rev*, A38, 3098 (1988).

- [27] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1992).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 77, 3865 (1996).
- [29] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [30] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [31] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [32] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [33] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [34] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [35] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [36] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Université de Tlemcen (2004).
- [37] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a Step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (2002).
- [38] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [39] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [40] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [41] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [42] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [43] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [45] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [46] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996). [41] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, 1387 (1995). [47] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, 81, 1038 (1998).
- [48] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, 75, 3545 (1995).
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [51] M. Cyrot and D. Pavuna, World-Scientific, (1992).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction

Dans ce chapitre nous proposons une étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé trinaire **(111) LiFeAs** par simulation numérique. Nous présentons les résultats obtenus pour ce matériau et nous les comparons avec d'autres travaux ab-initio et expérimentaux. Nous avons utilisé le code (wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW).

2. Détails de calculs

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code destiné au calcul ab-initio WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrées par Perdew, Burke et Enzerhof [2]. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de Rayon R_{mt} .
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure) L_{max} , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff $R_{mt}^{min} * k_{max} = 7$ (Ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, k_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (**u.a**).
- Les valeurs de (R_{mt}) que nous avons utilisé pour Li, Fe et As représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points **K** considère dans la zone irréductible de Brillouin.

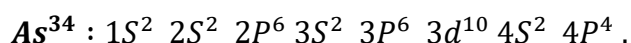
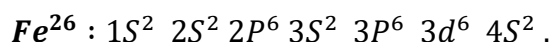
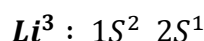
Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérent en utilisant l'approximation **GGA** pour le potentiel d'échange-corrélation.

Les paramètres utilisés sont enregistrés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1. Les valeurs de $R_{mt} * k_{max}$, K points, R_{mt} pour le composé LiFeAs

	$R_{mt} * k_{max}$	K points	R_{mt} de Li	R_{mt} de Fe	R_{mt} de As	$E_{cut-off}$
LiFeAs	7	100	2.3	2.0	2.1	-6

La configuration électronique de chaque élément est :



3. Structure cristalline et propriétés fondamentales

3.1. Structure cristallographique

Le composé LiFeAs cristallise dans la structure de type PbFCl, appartenant au groupe d'espace P4/nmm (n° 129) [3]. Cette structure tétragonale se caractérise par des couches alternées de FeAs et de Li disposées perpendiculairement à l'axe. Chaque atome de fer (Fe) est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'arsenic (As), tandis que les atomes de lithium (Li) occupent des positions intermédiaires entre les couches FeAs, agissant comme donneurs de charges.

Figure III.1.

Les paramètres de maille rapportés expérimentalement à température ambiante sont mentionnés dans le **Tableau III.2**.

La position interne de l'atome d'arsenic, souvent exprimée par le paramètre Z_{As} , joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés électroniques et supraconductrices du matériau. Ce paramètre

influence notamment la hauteur du tétraèdre Fe-As, qui est un facteur sensible pour la formation du gap supraconducteur. [3,4]

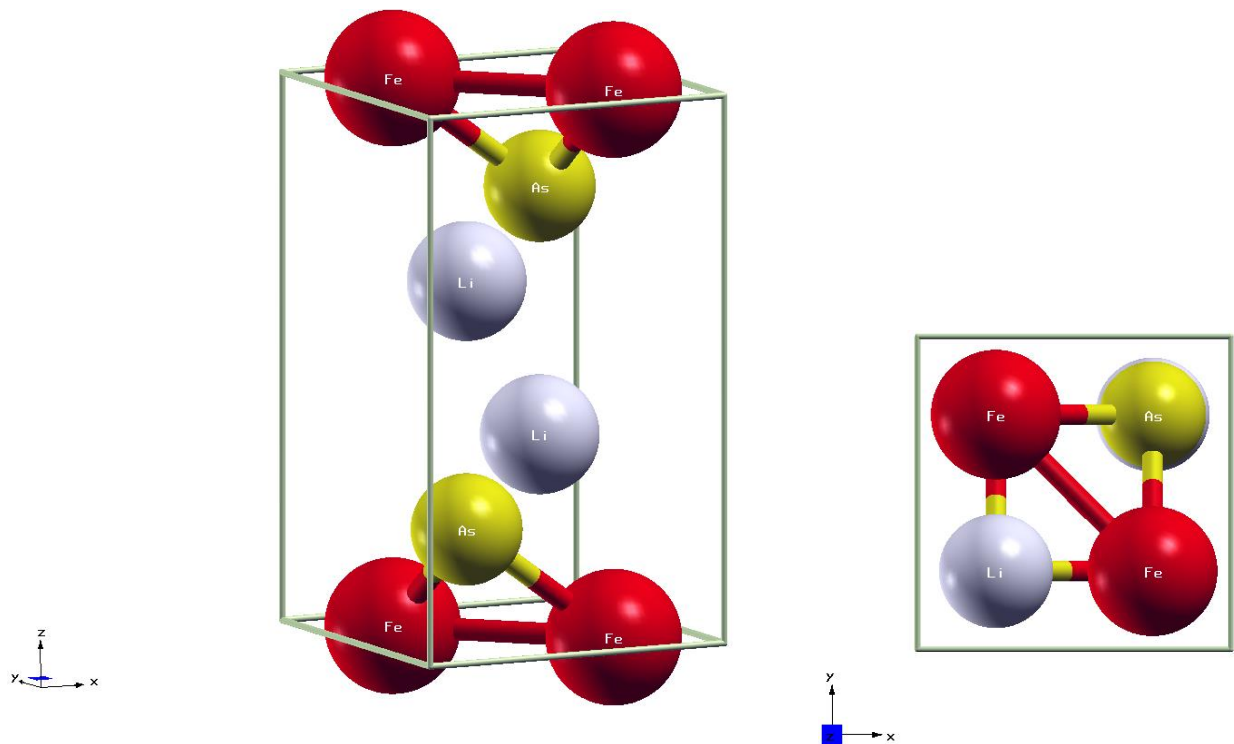


Figure III.1. Structure Cristalline du LiFeAs

3.2. Stabilité et croissance cristalline

Le LiFeAs est relativement stable dans des conditions ambiantes, mais sa sensibilité à l'humidité impose des précautions particulières lors de sa synthèse et de sa manipulation.

La croissance de monocristaux de haute qualité est généralement réalisée par la méthode de flux auto-alimenté ou par la croissance en ambiance scellée, afin d'éviter l'oxydation du lithium.

La pureté du cristal obtenu est cruciale pour observer les propriétés supraconductrices intrinsèques du matériau, en l'absence d'effets parasites liés aux défauts ou aux désordres structuraux.

3.3. Propriétés structurales et mécaniques

Les études *ab initio*, basées sur la DFT, confirment la stabilité structurale de LiFeAs dans la phase tétragonale. Les calculs d'optimisation de structure, réalisés en utilisant différentes approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation (telles que LDA ou GGA), permettent

d'obtenir des paramètres de maille et des positions atomiques en bon accord avec les données expérimentales. **Tableau III.2.**

Les propriétés mécaniques, telles que les modules d'élasticité, montrent que LiFeAs présente une anisotropie modérée, typique des structures laminaires. Cette anisotropie est liée à la nature quasi-deux-dimensionnelle de ses propriétés électroniques, dominées par les couches FeAs. [3-5]

Tableau III.2. Paramètres de maille et positions atomiques du composé LiFeAs

Composé	Paramètres du réseau (Å)	Positions atomiques
LiFeAs	$a^e = 3.7764[3]$ $c^e = 6.3568[3]$ $a^t = 3.769$ $c^t = 6.346$	<i>Li</i> (0.25, 0.25, z)[4]
		<i>Fe</i> (0.75, 0.25, 0) [4]
		<i>As</i> (0.25 , 0.25, z')[4]

e : Valeur expérimentale, Avec $z=0.6538$. et $z'\approx 0.23685$ [4,5]

t : Valeur théorique obtenue par calcul, avec $z=0.6719$ et $z'=0.2183$

4. Propriétés magnétiques

4.1. Comportement magnétique de LiFeAs

Le matériau LiFeAs est un composé supraconducteur non magnétique dans son état fondamental, ce qui signifie qu'il ne présente pas d'ordre magnétique long-range à température ambiante ou à des températures plus basses. Cette absence d'ordre magnétique a été confirmée par diverses études expérimentales, y compris par diffusion de neutrons et mesures de susceptibilité magnétique, qui ne révèlent aucune signature de moments magnétiques locaux ou de transitions de phase magnétiques. [6,7]

En revanche, les calculs ab initio basés sur la DFT, dans les approximations LSDA et GGA, prédisent une légère tendance à la formation de moments magnétiques locaux sur les atomes de fer dans des configurations antiferromagnétiques. Toutefois, ces moments sont relativement faibles, ce qui suggère que les interactions magnétiques dans LiFeAs sont faibles et non dominantes par rapport à la supraconductivité. **Tableau III.3**

La meilleure façon d'étudier les propriétés magnétiques est de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre. Pour cela, on a calculé d'abord l'énergie totale de composé LiFeAs. Le moment magnétique des métaux de transition, et plus particulièrement celui du Fer, résulte de la différence de remplissage des bandes 3d de spins "up" ($\uparrow$) et "down" ($\downarrow$), ce qui conduit à des valeurs non entières du moment magnétique en magnétons de Bohr μ_B , [6]

$$(\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc})$$

Dans l'image planétaire de l'atome, les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital $\vec{L}$ et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin $\vec{S}$. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ($\vec{L}$) ou de spins ($\vec{S}$) non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments ($\vec{L}$) et ($\vec{S}$) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = m_o + m_s = \mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \text{ où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

Le tableau III.3 représente le moment magnétique totale et des atomes Fe, Li, As, ainsi que le moment magnétique de la région interstitielle et dans la cellule.

Tableau III.3. Les valeurs de moments magnétiques ($\vec{m}_0$) calculées pour le LiFeAs.

	$\vec{m}_0$ dans la cellule	$\vec{m}_0$ d'interstitielle	$\vec{m}_0$ de Li	$\vec{m}_0$ de Fe	$\vec{m}_0$ de As
LiFeAs	0.22104	-0.00702	-0.00136	0.12426	-0.00888

D'après les résultats du Tableau III.3, la valeur du moment magnétique obtenue par simulation est proche de la littérature ce qui confirme un caractère non magnétique de ce matériau. [6,7]

4.2. Effet des interactions de spin

Le LiFeAs présente une structure électronique où les bandes sont dominées par les orbitales du Fer. Cela suggère une interaction de type Hund entre les spins des électrons de Fe, favorisant une certaine couplage spin-orbite. Cependant, contrairement à d'autres matériaux de la famille des pnictures de fer, LiFeAs ne développe pas d'ordre magnétique à température ambiante, en raison de l'équilibre délicat entre les interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques.

Les interactions de spin à faible énergie jouent cependant un rôle non négligeable dans les propriétés électroniques du matériau. Des calculs **DFT+U**, qui prennent en compte les effets de corrélation électronique sur les orbitales de Fe, révèlent que ces interactions peuvent légèrement renormaliser la structure de bande sans induire de transition magnétique. Le potentiel de corrélation appliqué sur l'atome de Fer est pris égale 3eV valeur moyenne introduite dans les calculs **GGA+U** [8,9]

4.3. Sensibilité au dopage et à la pression

Bien que le LiFeAs soit non magnétique dans son état de base, des recherches ont montré que le dopage chimique ou l'application de pression externe peuvent induire des modifications dans les propriétés magnétiques du matériau. Par exemple :

Le dopage par Co ou Ni sur les sites de Fe a été observé pour induire des moments magnétiques locaux, créant un environnement magnétique qui pourrait influencer la supraconductivité [10].

De même, une pression externe peut modifier l'équilibre entre les interactions antiferromagnétiques et supraconductrices, affectant la température critique. [11]

Cependant, ces effets restent modérés par rapport à d'autres systèmes de pnictures de Fer, où les interactions magnétiques jouent un rôle plus marqué.

4.4. Dynamique des spins et supraconductivité

Bien que LiFeAs ne présente pas d'ordre magnétique dans l'état fondamental, les fluctuations de spin jouent un rôle important dans la théorie de la supraconductivité. La coexistence de la supraconductivité et des fluctuations de spin est un sujet de grande importance dans l'étude des pnictures de Fer. Dans LiFeAs, ces fluctuations sont considérées comme étant essentielles à l'appariement des électrons et à la génération du gap supraconducteur. En effet, la mécanique

quantique associée à la dynamique des spins dans LiFeAs pourrait être liée à l'interaction entre les porteurs de charge et les fluctuations spin-orbit (ou phonons).

Les calculs de la fonction de corrélation de spin montrent des effets d'échange magnétique locaux entre les atomes de Fe, bien que de faible amplitude, ce qui pourrait suggérer une influence subtile mais importante des fluctuations de spin dans les mécanismes de la supraconductivité.

5. Propriétés électroniques

5.1. Structure de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergies possibles en fonction du vecteur d'onde caractérisant les électrons d'un solide. Ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. Cette description conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. 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 considérées. La première zone de Brillouin de la structure zinc blende est illustrée dans la figure ci-dessous. [12-17]

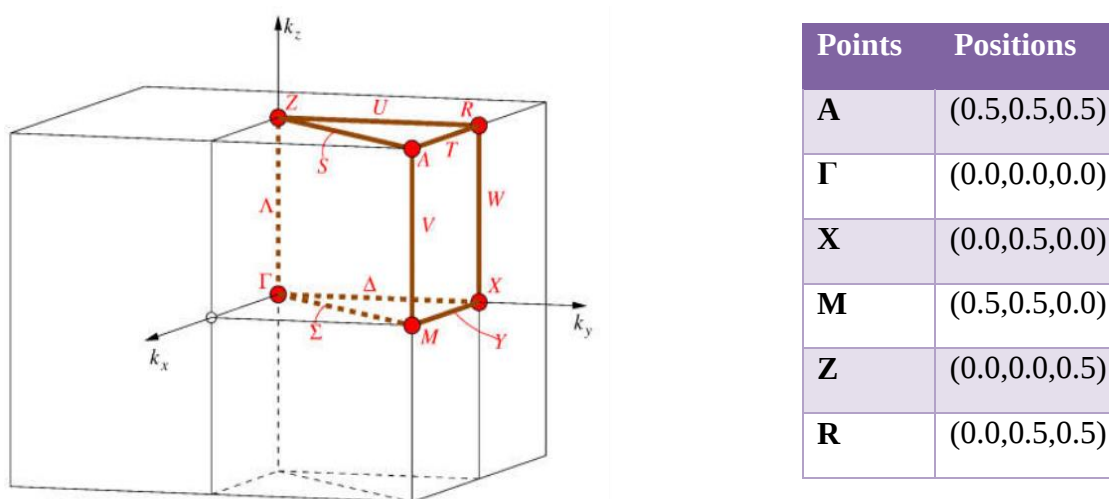


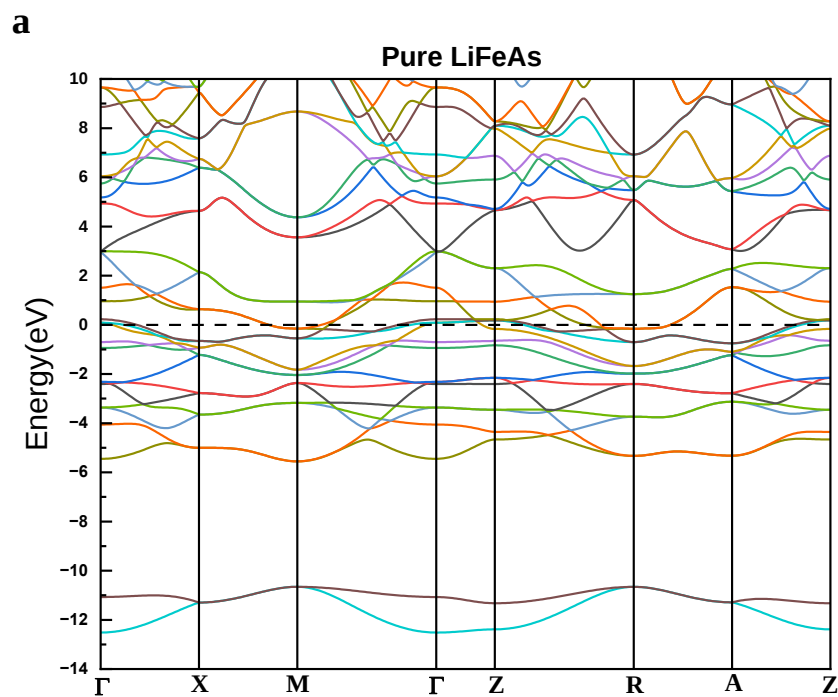
Figure III.2. Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie. [12]

La structure électronique de LiFeAs a été largement étudiée par des méthodes *ab initio*, principalement dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [18-20] Les calculs montrent que les états proches du niveau de Fermi (E_F) sont dominés par les orbitales **3d** du Fer (Fe), avec une contribution moindre des orbitales **4p** de l'arsenic (As).

La structure de bande révèle la présence de plusieurs bandes traversant le niveau de Fermi, conduisant à une topologie de type semi-métallique. Plus précisément, on observe :

Des poches de trous centrées autour du point Γ du premier Brillouin, et des poches d'électrons localisées autour du point **M** (coin de la zone de Brillouin).

Ce comportement multi-bande est une caractéristique commune à de nombreux pnictures de Fer et constitue un élément clé dans le mécanisme de la supraconductivité.



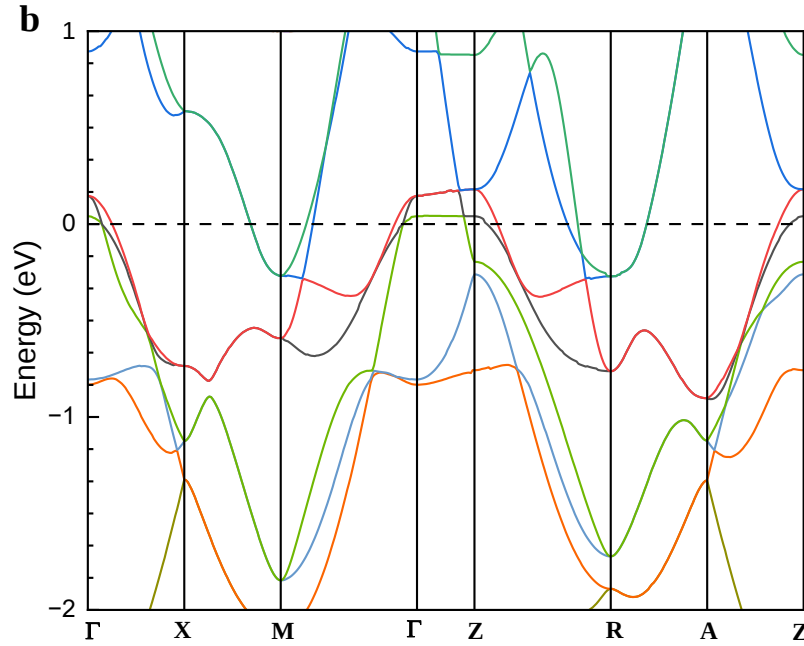


Figure III.3 Structure de bandes du composé LiFeAs, dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle DFT- GGA+U dans deux différentes gamme d'énergie a,b

5.2. Densité d'états (DOS)

L'analyse des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) permet de connaître la contribution orbitale des éléments [8], ce que notre calcul DOS du composé LiFeAs, nous a montré dans la figure (III. 4-5), cette fois-ci par GGA+U, l'approximation du gradient généralisé plus le potentiel d'Hubbard de correction.

La densité d'états (DOS) totale de LiFeAs présente un maximum relativement proche du niveau de Fermi, témoignant d'une importante contribution électronique à la conductivité.

La DOS projetée (PDOS) montre que :

- Les orbitales dxz , dyz et dxy du Fer sont principalement responsables de la densité d'états à E_F ,
- Tandis que les orbitales dz^2 et dx^2-y^2 contribuent de manière secondaire.

Ce fort caractère d des états à E_F souligne le rôle dominant des couches Fe-As dans les propriétés électroniques du matériau.

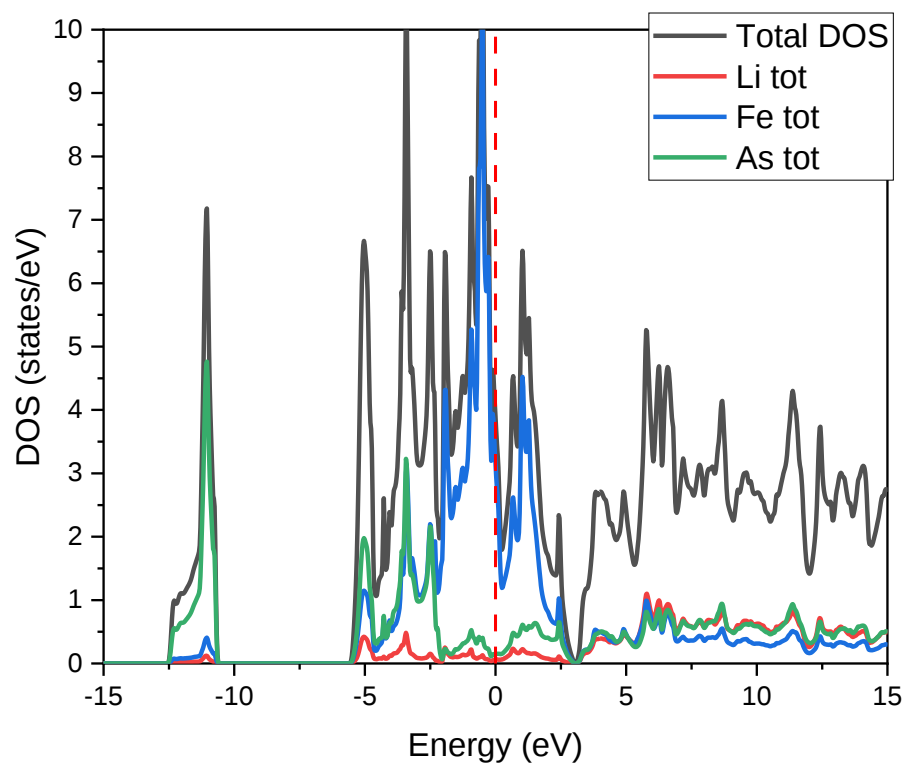


Figure III.4. Densités d'états totales et partielles du composé LiFeAs, calculé par GGA+U

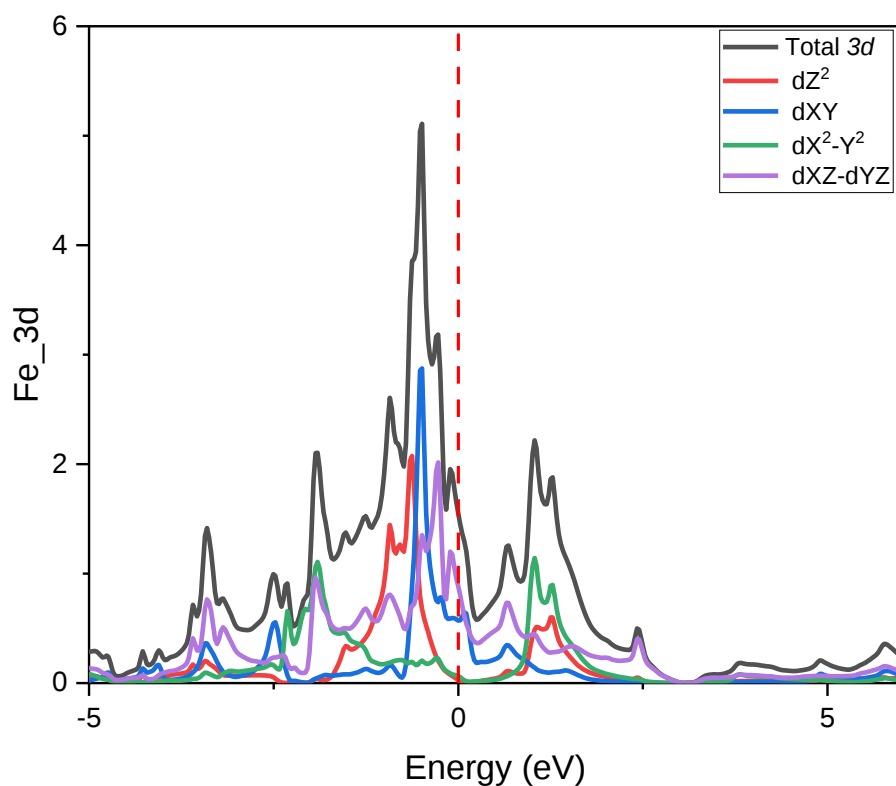


Figure III.5. Densités d'états de l'orbitale 3d-Fe du composé LiFeAs, calculée par GGA+U

L'analyse de la DOS projetée, effectuée à partir des calculs de DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), montre que les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , appartenant au sous-groupe t_{2g} , les plus significativement impliquées, présentent une faible hybridation avec les orbitales p de l'arsenic et contribuent de manière prédominante à la DOS aux alentours du niveau de Fermi.

Les orbitales d_{xy} , en particulier, se trouvent relativement peu hybridées avec les autres atomes, et contribuent ainsi de manière importante à la formation des bandes électroniques qui se croisent au niveau de Fermi, donnant lieu à des comportements électroniques complexes caractéristiques de la supraconductivité. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} , bien qu'elles soient également présentes dans les zones proches du niveau de Fermi, sont plus impliquées dans la création de poches de Fermi qui sont associées à des comportements de conduction anisotropes.

En revanche, les contributions des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} au niveau de Fermi sont beaucoup plus faibles, car elles sont situées à des énergies plus éloignées et montrent une hybridation plus faible avec les autres éléments. Cette distribution orbitale reflète une structure électronique multibande, où la **supraconductivité** pourrait être fortement influencée par l'interaction entre les différentes bandes électroniques, en particulier celles dominées par les orbitales t_{2g} du Fer.

Il est à noter que, dans le cadre de la symétrie cristalline adoptée pour les calculs (dans notre cas : symétrie tétragonale avec un axe z privilégié), certaines orbitales 3d, telles que d_{xz} et d_{yz} , peuvent ne pas apparaître explicitement dans la densité d'états projetée (PDOS). Cette absence apparente est liée à la base locale choisie et à la symétrie du système, qui entraîne une combinaison ou une dégénérescence partielle de ces orbitales dans les représentations utilisées. En réalité, leurs contributions sont bien présentes mais peuvent être projetées sur des combinaisons symétriques (ex. : $d\pi$ ou t_{2g} globaux), rendant leur identification individuelle non triviale.

Les résultats obtenus confirment que la supraconductivité dans LiFeAs est liée à une contribution significative des orbitales **3d** du Fer, en particulier d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , et souligne l'importance de l'interaction entre les différents types d'orbitales dans le phénomène supraconducteur.

5.3. Surface de Fermi

Définie par la surface séparant les états électroniques occupés des états inoccupés au niveau de Fermi, la surface de Fermi de LiFeAs, obtenue à partir des calculs de structure de bande présente une géométrie complexe caractéristique des pnictures de fer. Elle est constituée de :

- ❖ Trois poches de trous cylindriques autour du point Γ ,
- ❖ Deux poches d'électrons de forme elliptique situées autour du point M .

La topologie de cette surface de Fermi est essentielle pour comprendre les propriétés de transport électronique et l'apparition de la supraconductivité.

Notamment, la relative proximité de ces poches en énergie favorise des mécanismes d'appariement électronique par fluctuation de spin. [20]

Des études expérimentales par spectroscopie ARPES confirment cette structure multi-feuillets de la surface de Fermi, avec une légère différence en termes de taille des poches par rapport aux prédictions DFT, indiquant un effet de renormalisation électronique modéré. [21]

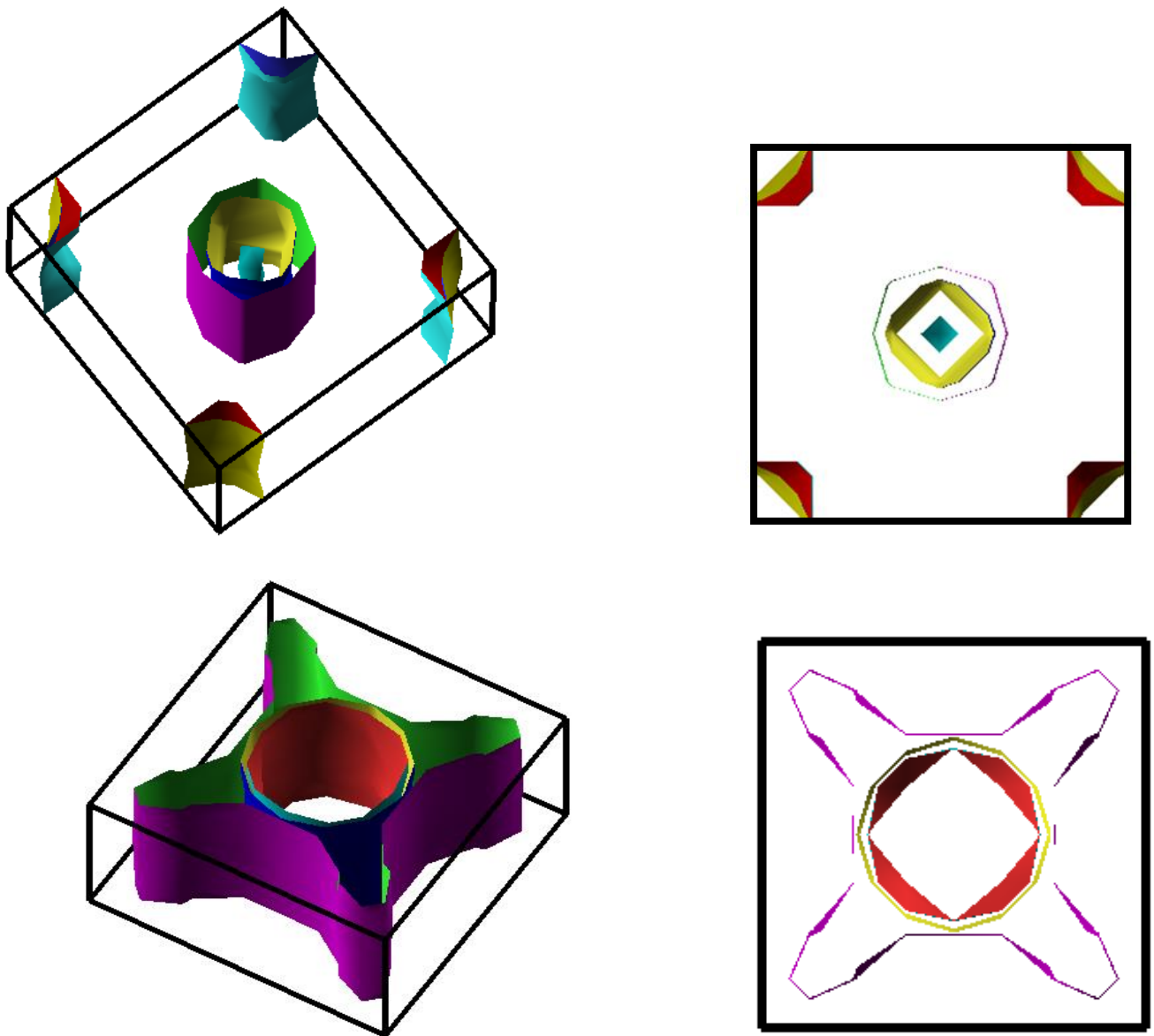


Figure III.6. Surface de Fermi du LiFeAs non-magnétique(haut) et Antiferromagnétique (bas)

- Analyse des Surfaces de Fermi et de la Supraconductivité dans les Pnictures de Fer :

Comparée à la première surface de Fermi, la seconde révèle une topologie plus complexe, avec des poches moins régulières et une symétrie moins marquée à cause de l'inclusion de l'ordre antiferromagnétique de LiFeAs. Toutefois, un nesting partiel subsiste entre la poche de trous centrale (visible en jaune et bleu foncé dans le cas non-magnétique de la surface de fermi) et une poche d'électrons située aux coins de la zone de Brillouin, via un vecteur de transfert $Q = \pm(\pi, \pi)$. Ce nesting partiel, bien qu'incomplet, est suffisant pour induire des instabilités électroniques, telles que des fluctuations de spin, qui peuvent à leur tour favoriser un mécanisme de couplage non conventionnel à l'origine de la supraconductivité.

Ce comportement est intimement lié à la nature des orbitales 3d du Fer, notamment d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , qui dominent la densité d'états près du niveau de Fermi. Ces orbitales façonnent la géométrie des poches et contrôlent les conditions de nesting. Le couplage entre électrons, médié par les fluctuations de spin résultant de ce nesting partiel, peut alors conduire à la formation de paires de Cooper, même en l'absence de phonons comme dans les supraconducteurs conventionnels. Ainsi, la topologie de la surface de Fermi, combinée à la structure orbitale et aux interactions électroniques, joue un rôle crucial dans l'apparition de la supraconductivité dans ces matériaux [22-27].

5.4. Densité de charge électronique

La densité de charge électronique, calculée par intégration des états occupés, révèle une forte localisation de la charge autour des atomes de Fer et d'arsenic.

Plus précisément :

- Le Fer conserve une grande partie de la densité de charge liée aux orbitales, d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}
- L'arsenic, plus électronégatif, participe à des liaisons covalentes partiellement polarisées avec le Fer. **Figure III.8.a**

La visualisation de la densité de charge montre également une anisotropie marquée entre les couches (Fe-As) et les espaces intercalaires (Li), ce qui est cohérent avec le caractère quasi-bidimensionnel des propriétés électroniques de LiFeAs. **Figure III.8.b**

Cette anisotropie joue un rôle clé dans la dynamique des porteurs de charge et influence directement les propriétés de transport et de supraconductivité.

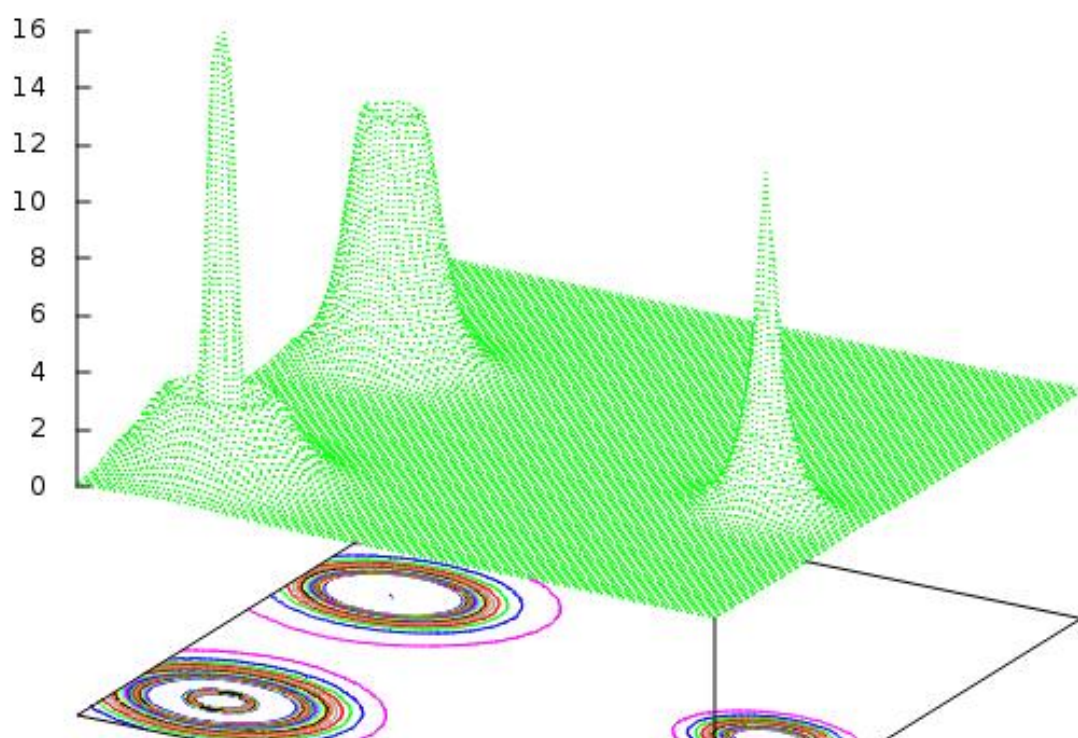


Figure III.7. Densité de charge en 3D du composé LiFeAs par GGA+U

Trois pics de densité apparaissent en 3D :

- Un très fin à droite qui est l'atome de **Li**, ayant une densité de charge plus localisée.
- Un plus haut large au centre : typique de l'atome **Fe**, avec des électrons 3d plus étendus et donc une densité plus répartie.
- Un troisième pic à gauche appartenant à l'atome **As** avec une densité intermédiaire.

La projection dans le plan de cette densité donne une visualisation claire des liaisons chimiques, les lignes de niveau (isodensités) permettent de voir comment la densité électronique est répartie entre les atomes **Figure III.8**

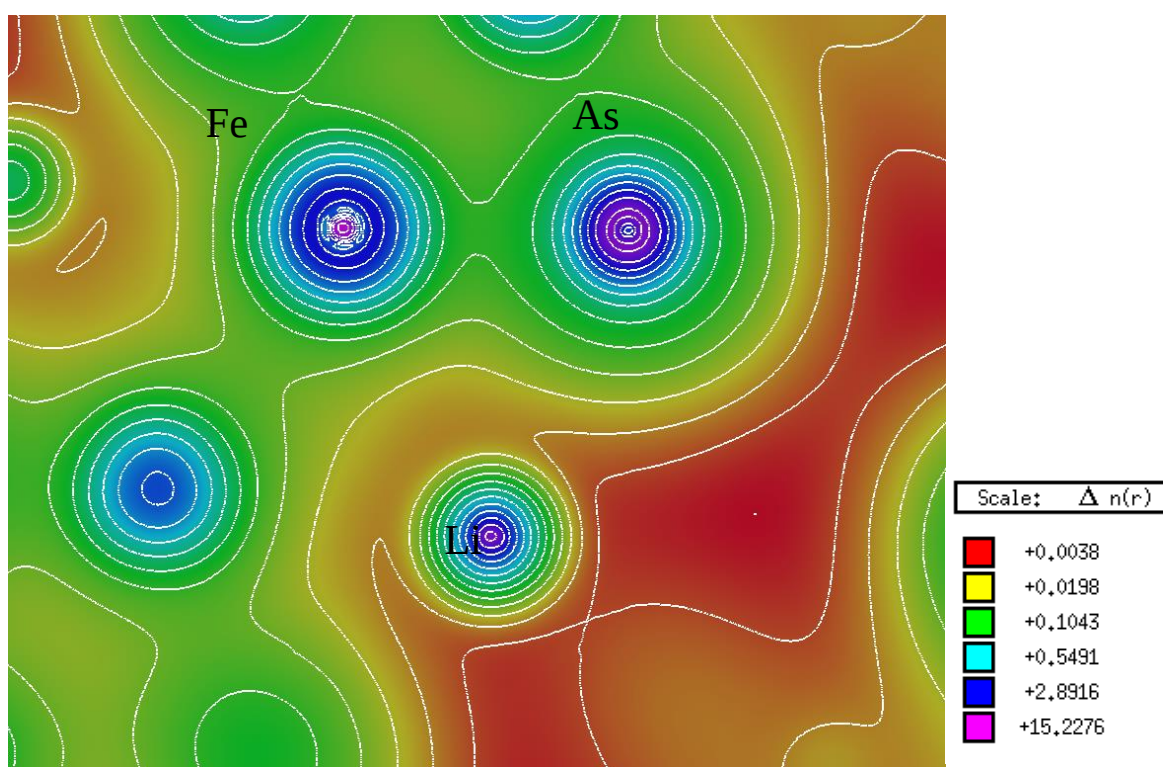
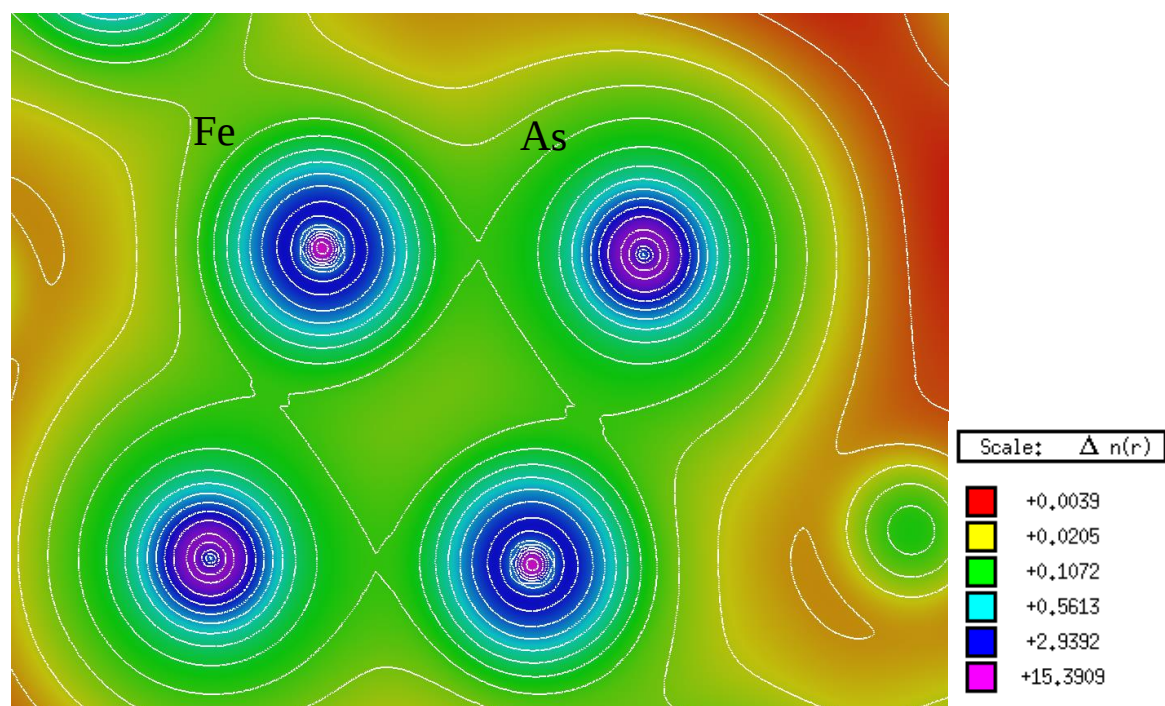


Figure III.8. Densité de charge en 2D du composé LiFeAs dans deux plans différents

Références

- [1] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin (1982).
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [3] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, and S. J. Clarke: Structure and superconductivity of LiFeAs, Chem. Commun. (2008) 5918
- [4] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M and Hosono H 2008 Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x= 0.05-0.12) with T_c= 26 K J. Am. Chem. Soc. 130 3296–7
- [5] Liu, L.; Xu, G.; Wang, A.; Wu, X.; Wang, R. First-principles investigations on structure stability, elastic properties, anisotropy and Debye temperature of tetragonal LiFeAs and NaFeAs under pressure. J. Phys. Chem. Solids 2017, 104, 243–251.
- [6] 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, B. Büchner Superconductivity without magnetism in LiFeAs, Phys Review 2010, T. E. Kuzmicheva + 1, S. A. Kuzmichev
- [7] R. Mahesh & P. Venugopal Reddy Electronic, Structural, and Magnetic Properties of Hole-Doped Iron-Based Superconductors Using First Principle Study, J Supercond Nov Magn 2018 DOI 10.1007/s10948-019-05290-7
- [8] T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev Electron and Superconducting Properties of the AFeAs (A= Li, Na) Family Alkali-Metal Pnictides: Current Stage of the Research (mini-review) JETP Letters · November 2021 DOI:10.1134/S0021364021220070
- [9] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar, "Correlation Effects in the Electronic Structure of LaFeAsO_{1-x}F_x from Dynamical Mean Field Theory," Phys. Rev. Lett., vol. 100, no. 22, p. 226402, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.226402.
- [10] Paglione J and Greene R L 2010 High-temperature superconductivity in iron-based materials Nat. Phys. 6 645–58

- [11] R. Mahesh, M. Rajagopalan, and B. Palanivel, “Doping effect on electronic band structure and magnetic properties of MFeAs (M = Li, Na),” *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, vol. 4, no. 1, p. 1550005, 2015.
- [12] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, “Elastic properties of singleand polycrystalline LaFeAsO, SrFe₂As₂, and LiFeAs basic phases for new FeAs superconductors,” *Technical Physics Letters*, vol. 35, no. 10, pp. 961–963, 2009.
- [13] Z. Li, J. S. Tse, and C. Q. Jin, “Crystal, spin, and electronic structure of the superconductor LiFeAs,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 9, p. 092503, 2009.
- [14] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, and J. Appl, “Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 4891–4904, 1998.
- [15] P. E. Blochl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [16] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [17] Hiramatsu H, Katase T, Kamiya T, Hirano M and Hosono H 2008 Superconductivity in epitaxial thin films of Co-doped SrFe₂As₂ with bilayered feas structures and their magnetic anisotropy *Appl. Phys. Express* 1 101702
- [18] Day R P et al 2022 Three-dimensional electronic structure of LiFeAs *Phys. Rev. B* 105 155142
- [19] Tapp J H, Tang Z, Lv B, Sasmal K, Lorenz B, Chu P C W and Guloy A M 2008 LiFeAs: an intrinsic FeAs-based superconductor with T_c=18 K *Phys. Rev. B* 78 060505
- [20] Aswartham S et al 2011 Suppressed superconductivity in charge-doped Li(Fe_{1-x}Co_x)As single crystals *Phys. Rev. B* 84 054534
- [21] Li Li et al, Role of Fe–As banding in electronic structure of Co doped LiFeAs, *Supercond. Sci. Technol.* 38 (2025) 015027 (9pp), <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ada113>
- [22] Putzke C et al 2012 de Haas-van Alphen study of the Fermi surfaces of superconducting LiFeP and LiFeAs *Phys. Rev. Lett.* 108 047002

- [23] K. Kuroki et al., "Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," Phys. Rev. Lett., vol. 101, no. 8, p. 087004, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.087004.
- [24] I. I. Mazin et al., "Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," Phys. Rev. Lett. 101, 057003 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.057003>
- [25] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, "Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors", Rep. Prog. Phys. 74, 124508 (2011). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/12/124508>
- [26] Kuroki et al., "Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," Phys. Rev. Lett. 101, 087004 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.087004>
- [27] A. Chubukov, "Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors", Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 3, 57–92 (2012). <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125055>

CONCLUSION

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons exploré les bases magnétiques et électroniques de la supraconductivité à travers une approche *ab initio*, en nous focalisant particulièrement sur le composé LiFeAs, appartenant à la famille des pnictures de fer. Après avoir présenté le phénomène de supraconductivité, ses principales applications ainsi que les différentes familles de composés supraconducteurs à base de fer (11, 111, 1111), nous avons détaillé la méthode de calcul DFT utilisée, implémentée dans le code WIEN2k.

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) avec l'approximation GGA+U, afin de mieux prendre en compte les effets de corrélation des électrons 3d du fer.

Les résultats de nos simulations ont permis de confirmer que LiFeAs est un supraconducteur sans nécessiter de dopage. Cette propriété est soutenue par une structure électronique caractérisée par cinq bandes franchissant le niveau de Fermi, dont deux à caractère électronique et trois à caractère trou. La topologie de la surface de Fermi révèle un nesting partiel, principalement au centre de la zone de Brillouin, suggérant un mécanisme possible de couplage électronique favorable à la supraconductivité.

L'analyse de la densité d'états (DOS) montre une contribution dominante des orbitales 3d du fer, notamment les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , qui présentent un maximum marqué autour du niveau de Fermi. La carte de densité de charge confirme cette dominance du fer, suivi de l'arsenic, tandis que le lithium ne présente qu'une faible contribution.

Sur le plan structural, la densité électronique projetée dans le plan Fe–As montre des liaisons chimiques bien définies entre les orbitales Fe-3d et As-4p. En revanche, dans les plans incluant l'atome de lithium, la densité de charge est significativement réduite, comme l'indique la carte thermographique correspondante.

Par ailleurs, les calculs de moments magnétiques ont révélé une très faible aimantation sur tous les atomes du composé, ce qui confirme le caractère non magnétique du LiFeAs — une propriété essentielle qui le distingue des autres pnictures de fer nécessitant souvent un dopage ou une suppression de l'ordre magnétique pour atteindre l'état supraconducteur.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude met en lumière les caractéristiques électroniques spécifiques du LiFeAs qui favorisent la supraconductivité sans dopage, ce qui en fait un candidat de choix pour des applications futures. En perspective, l'approche ab initio développée ici pourrait être étendue à d'autres matériaux de la famille des pnictures ou à des systèmes dopés, afin de mieux comprendre les mécanismes de couplage supraconducteur et de guider la conception de nouveaux matériaux à haute température critique.