

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Amar Telidji Laghouat



Faculté des Sciences
Département des Sciences de la Matière

No d'ordre :

Thèse

Présentée par

Mr BOUDABIA Saad

Pour obtenir le Diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : Physique des matériaux

Etude de la supraconductivité des hydrures à haute pression

Soutenue le

Devant le Jury composé de :

Mr Gherib Abdelaziz	Professeur	UAT Laghouat	Président
Mr Benyelloul Kamel	D. de recherche	CDER/URAER Ghardaïa	Examineur
Mr Beladel Brahim	MCA	U. Ziane Achour -Djelfa	Examineur
Mr Gueddouh Ahmed	MCA	UAT Laghouat	Examineur
Mr Lagoun Brahim	MCA	UAT Laghouat	Encadreur
Mr Guibadj Abdenacer	Professeur	UAT Laghouat	Co-Encadreur

Remerciements

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude envers Dr. Lagoun Brahim, mon directeur de thèse pour ses conseils scientifiques avisés et à la rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger mon article et surtout ce manuscrit de thèse, malgré son état de santé, j'en profite pour lui souhaiter une guérison rapide.

Mes profonds remerciements au Pr. Guibadj Abdenacer, Co-directeur de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon doctorat dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Gherib Abdelaziz, Professeur à l'université Ammar Telidji de Laghouat qui a présidé cette soutenance de doctorat. Je tiens à remercier Mr Benyelloul Kamel, Directeur de recherche Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelable Ghardaïa ainsi que Mr Beladel Brahim, Maître de Conférences Classe A à l'université Ziane Achour de Djelfa et Mr Gueddouh Ahmed Maître de Conférences Classe A à l'université Ammar Telidji de Laghouat qui m'ont fait l'honneur de faire partie de jury et d'enrichir cette thèse de doctorat.

Je remercie sincèrement Mr Bouhhada Youcef, directeur de recherche Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelable Ghardaïa pour son soutien scientifique et moral, pour les discussions scientifiques et autres que nous avons eu à plusieurs reprises. Mes remerciements vont aussi à Mr Khenchoul Salah, Maître de Conférences Classe A à l'université Ammar Telidji de Laghouat pour son aide et son suivi de mon article et aussi pour son précieux soutien.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres de ma famille nominalement, pour leur continuel soutien

Cette thèse est dédiée à :

La mémoire de mon fils Ziad

La mémoire de mon père

La mémoire de mon beau père

La mémoire de mon ami Sayeh

Ma mère

Ma belle mère

Ma femme

Mes enfants : Samy, Amína, Houdaífa

Mes frères et sœurs

Mes beaux-frères et belles sœurs

تقدم هذه الأطروحة دراسة نظرية تعتمد على المبادئ الأولى لبعض الخصائص الفيزيائية المهمة لاثنتين من الهيدريدات، وهما CaH_6 و MgH_6 . لقد اخترنا هذين المركبين لأنهما كانا موضوعي دراسات سابقة أين أظهرت الحسابات تناقضات في النتائج. لتحقيق هذا الهدف، تم اختيار طريقتين تكمليتين تستعملان نظرية دالية الكثافة DFT : (i) طريقة الكمون الوهمي المتمثل في تقريب التدرج المعمم (GGA) من أجل حساب خواص الحالة الأساسية: اكتشاف الخواص البنوية والميكانيكية ، و (ii) طريقة خواص الحالة المضطربة للحصول على وصف مفصل للبنية الإلكترونية و خواص التوصيلية الفائقة. لقد تم الاهتمام خاصة بدراسة العلاقة بين الضغط المطبق ودرجات الحرارة الحرجة لكل من CaH_6 و MgH_6 . تمت مناقشة النتائج من حيث العلاقة التفاعلية بين الضغط المطبق والاستقرار الميكانيكي من جهة ودرجات الحرارة الحرجة من جهة أخرى.

الكلمات الدالة: التوصيلية الفائقة، الاقتران، الاقتران الكترون فونون، زوج كوبر.

Abstract:

This thesis presents an ab-initio study of some interested physical proprieties of two hydrides, which are CaH_6 and MgH_6 . We have chosen these compounds because they have been the subject of previous studies where the calculations showed contradictions in the results. To achieve this aim two complementary methods, constructed within the DFT, were chosen: (i) pseudo potential method used the generalized gradient approximation (GGA) based in Abinit for fundamental state calculations: structural and mechanical proprieties investigations, and (ii) perturbation proprieties method for a detailed description of the electronic structure and superconductivity proprieties. A special interest is given with respect to the interplay between pressure and critical temperatures of both of CaH_6 and MgH_6 . The results are discussed in terms of correlations between pressure and mechanical stability on one side and critical temperature on the other side. A conclusion is given in the end.

Key words: Superconductivity, pairing, electron-phonon coupling

Résumé :

Cette thèse présente une étude ab-initio de certaines propriétés physiques intéressantes de deux hydrures, qui sont CaH_6 et MgH_6 . Nous avons choisi ces composés car ils ont fait l'objet d'études précédentes où les calculs ont montré des contradictions dans les résultats. Pour atteindre cet objectif, deux méthodes complémentaires, basées sur la DFT, ont été choisies : (i) la méthode de pseudo potentiel utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans Abinit pour les calculs de l'état fondamental : détermination des propriétés structurales et mécaniques, et (ii) la méthode de perturbation pour une description détaillée de la structure électronique et des propriétés supraconductrices. Un intérêt particulier est accordé à la relation entre la pression appliquée et les températures critiques de deux composés. Les résultats sont discutés en termes de corrélations entre la pression et la stabilité mécanique d'une part et la température critique d'autre part. Une conclusion est donnée à la fin.

Mots clés : Supraconductivité, appariement, couplage électron-phonon, paire de Cooper.

Acronymes

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (D ensity F unctional T heory)
V_{xc}	Potentiel d'échange et corrélation (Exchange-correlation potentiel)
F_{HK}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (Hohenberg-Kohn F unctional)
V_{KS}	Potentiel de Kohn-Sham (Kohn-Sham P otentiel)
LDA	Approximation de la densité locale (L ocal D ensity A pproximation)
GGA	Introduction d'un gradient à l'approximation LDA (G eneralized G radient A pproximation)
APW	Onde plane augmentée (A ugmented P lane W ave)
TDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (T ime D ensity F unctional T heory)
H_c	Champ magnetique critique
TDGL	Théorie de Ginzburg-Landau dépendante du temps
T_c	Température critique
BCS	Théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer
AH	Modes d'Anderson-Higgs
NG	Modes de Nambu-Goldstone
DOS	Densité des états (D ensity O f S tates)
STM	Microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope)
STS	Spectroscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling spectroscopie)
SCDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les supraconducteurs
EPC	Couplage électron phonon (E lectron- P honon C oupling)
LA, TA	Modes Acoustiques Longitudinal et Transversal respectivement
LO, TO	Modes Optiques Longitudinal et Transversal respectivement
GL	La théorie de Ginzburg-Landau
$\hbar\omega_D$	L'énergie de Debye

Table des figures

- I.1 Schéma de la résolution de l'équation Kohn-Sham
- I.2 Schéma illustrant les pseudo-potentiels et les potentiels réels
- II.1 La figure montre les données de mesure prises par Onnes Kamerlingh lors de son expérience montrant la supraconductivité de Mercure aux basses températures
- II.2 L'historique de l'évolution de la température critique des matériaux depuis leur découverte
- II.3 La relation entre la résistivité électrique et la température critique pour $T \leq T_c$
- II.4 Les lignes de champ magnétique dans le cas des deux états, normal et supraconducteur
- II.5 La figure montre la jonction Josephson
- II.6 (a) Le pic de la chaleur spécifique d'un supraconducteur (par exemple NbSe₂) autour de T_c , indiquant le caractère bosonique de l'état supraconducteur. (b) L'effet isotopique dans le mercure, donnant $\alpha = 0.504$ dans $M^\alpha T_c = \text{constante}$
- II.7 La relation entre les trois valeurs critiques
- II.8 La courbe de magnétisation, (a) pour le type **I** et (b) pour le **type II**
- II.9 Représentation schématique d'une paire de Cooper. La taille caractéristique d'une paire est la longueur de cohérence ξ
- II.10 La figure montre la relation entre la longueur de cohérence ξ et la longueur de pénétration
- II.11 Types de supraconductivité sous champ magnétique appliqué
- II.12 Emission d'un phonon par un électron et son absorption par l'autre électron de la paire de Cooper
- II.13 Résultats de la théorie BCS. (a) La densité d'états dans l'état supraconducteur, (b) L'évolution du gap supraconducteur en fonction de la température $\Delta(T)$
- II.14 Diagrammes de Feynman liés à la théorie de Migdal-Eliashberg
- III.1 Représentation schématique de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire, pour un cas harmonique et un cas anharmonique
- III.2 Phonons dans le graphène calculés à l'aide de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (implémentée dans ABINIT)
- IV.1 Structure cristalline. (a) de CaH₆, (b) de MgH₆
- IV.2 L'énergie totale en fonction de volume, pour le CaH₆

- IV.4 Les courbes de dispersion des phonons, pour le CaH_6
- IV.5 Le seuil de fréquence qui correspond à la stabilité dynamique
- IV.6 La variation de la constante de couplage en fonction de la pression, pour le CaH_6
- IV.7 L'énergie totale en fonction de volume, pour le MgH_6
- IV.8 Les constantes élastiques en fonction de la pression P , pour le MgH_6
- IV.9 Les courbes de dispersion des phonons, pour le MgH_6

Liste des tableaux

- II.1 Valeurs théoriques et expérimentales de la longueur de pénétration
- IV.1 Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés
- IV.2 Les valeurs de M_1 , M_2 et M_3 pour les différentes valeurs de pression, pour le CaH_6
- IV.3 Les pressions appliquées et les températures de transition correspondantes, $\mu^* = 0.13$, pour le CaH_6
- IV.4 Les valeurs de B_0 , M_1 , M_2 et M_3 pour les différentes valeurs de pression, pour le MgH_6
- IV.5 Les fréquences des phonons pour $150 \text{ GPa} \leq P \leq 400 \text{ GPa}$, pour le MgH_6
- IV.6 Les températures de transition, pour le MgH_6

Table des matières

Remerciements	II
Dédicace	III
ملخص, Abstract, Résumé	IV
Acronymes	VI
Table des figures	VII
Listes des tableaux	IX
Table des matières	X
Introduction générale	01
Chapitre I : La supraconductivité	
I - 1. Introduction	06
I - 1. Phénomènes liés à la supraconductivité	09
I - 1. 1. La résistivité électrique	09
I - 1. 2. L'effet Meissner	10
I - 1. 3. L'effet Josephson	11
I - 1. 4. Absorption par micro-onde	11
I - 1. 5. Pic de chaleur spécifique	11
I - 1. 6. Quantification du flux magnétique	12
I - 2. Propriétés des supraconducteurs	13
I - 2. 1. La température critique	13
I - 2. 2. Le champ critique	13
I - 2. 3. Le courant critique	14
I - 3. Les types des supraconducteurs	14
I - 4. Paramètres caractéristiques de la supraconductivité	16
I - 4. 1. Les paires Cooper	16
I - 4. 2. La longueur de cohérence	16
I - 4. 3. La longueur de pénétration	17
I - 4. 4. Paramètre de Ginzburg-Landau	18
I - 5. Les différentes théories de la supraconductivité	18
I - 5. 1. La théorie des frères London	18
I - 5. 2. La théorie de Ginzburg-Landau	20
I - 5. 3. La théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)	23
I - 5. 3. a. L'équation de la bande interdite	27
I - 5. 3. b. La température critique	29
I - 5. 3. c. Le champ magnétique critique	29
I - 5. 4. La théorie de Migdal-Eliashberg	30
I - 5. 4. a. La formulation des spinners de Nambu	30
I - 5. 4. b. Le théorème de Migdal	31
I - 5. 4. c. Les équations d'Eliashberg	33
I - 5. 4. d. Le potentiel de la répulsion coulombienne	36
I - 5. 4. d. La température critique dans le cadre de l'approximation isotropique	37
I - 5. 5. La théorie des premiers principes	37
I - 6. Conclusion	38
Références	40
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II - 1 Introduction	45
II - 2 Fondements théoriques de la DFT	45
II - 2. 1. Outils mathématiques	45
II - 2. 2. L'équation de Schrödinger	47

II - 2. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer	48
II - 2. 4. L'approximation de Hartree-Fock	49
II – 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité	50
II - 2. 1. L'approche de Hohenberg-Kohn	50
II - 2. 2. L'approche de Kohn-Sham	51
II – 4. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation	53
II - 4. 1. Approximation de la densité locale LDA	53
II - 4. 2. Approximation de gradient généralisé GGA	54
II - 4. 3. Les fonctionnelles hybrides	54
II – 5. Bases d'ondes planes et pseudo-potentiels	55
II - 5. 1. Théorème de Bloch	55
II - 5. 2. Méthode des pseudo-potentiels	56
II - 5. 3. Méthode des ondes planes augmentées	58
II – 6. La dynamique des réseaux et DFT	58
II - 6. 1. Approximation harmonique	59
II - 6. 2. La théorie de la réponse linéaire et DFT	61
II – 7. Les phonons et le couplage électron phonon	62
II - 7. 1. Les phonons	63
II - 7. 2. Les phonons dans les matériaux 2D	64
II - 7. 3. Interaction électron phonon	66
II - 7. 4. Calculs de premiers principes	67
II - 7. 4. a. Calcul des phonons	67
II - 7. 4. b. Calcul de l'interaction électron phonon	68
II - 7. 4. c. Méthodes des phonons gelés	68
II - 8. Théorie de la fonctionnelle de la perturbation de la densité DFPT	69
II – 8. 1. Formalisme	69
II – 8. 2. Approche et défis informatiques	70
II – 8. 2. a. Projecteurs et itérations.	70
II – 8. 2. b. Règle de la somme acoustique.	71
II – 8. 2. c. Implémentation dans ABINIT.	72
II – 8. 2. d. Le coût de calcul.	72
II – 9. Conclusion.	73
Références	74
Chapitre III : Le composé CaH₆	
III – 1. Introduction	77
III – 2. Généralités sur les hydrures	77
III – 3. L'hydrures de calcium CaH₆	79
III – 4. Détails de calcul	80
III - 4. 1. Les propriétés structurales	81
III - 4. 2. Les propriétés élastiques	82
III - 4. 3. Les propriétés vibrationnelles	83
III - 4. 4. La constante de couplage électron phonon	86
III - 4. 5. La température critique	87
III – 5. Conclusion	88
Références	90
Chapitre IV : Résultats et Discussions : Le composé MgH₆	
IV – 1. Introduction	92
IV – 2. Détails de calcul	92
IV – 3. Les propriétés structurales	93

IV – 4. Les propriétés élastiques	94
IV – 5. Les propriétés vibrationnelles	96
IV – 6. La température de transition de MgH_6	101
IV – 7. Conclusion	101
Références	102
Conclusion générale et perspectives	104

Introduction

Introduction

Les supraconducteurs sont des matériaux qui ne présentent aucune résistance en dessous de leur température de transition (ou critique). Ils ont été découverts accidentellement en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes. Lors du refroidissement du mercure en dessous de 4,2 Kelvin, Onnes remarqua que la résistance électrique du mercure a soudainement disparu [1]. Il a fallu de nombreuses années avant qu'une théorie microscopique de la supraconductivité ne voie le jour sous la forme de la théorie BCS [2], qui a été réalisée par John Bardeen, Leon Cooper, et John Robert Schrieffer en 1957. Cette théorie a permis de décrire les supraconducteurs à "basse température". Vingt-trois ans après, une découverte soudaine a révolutionné le domaine : les supraconducteurs (cuprates) à haute température ont ouvert une nouvelle perspective. Les cuprates sont des composés à base de cuivre. Pour la première fois, il a été possible d'obtenir des propriétés supraconductrices à des températures supérieures à celles de l'azote liquide (77 °K), et après des recherches intensives, il est devenu possible d'obtenir la supraconductivité à 165 °K [3]. On est encore loin de la température ambiante.

L'éminent physicien théorique, le professeur Neil Ashcroft, a suggéré que l'élément le plus léger du tableau périodique, l'hydrogène, pourrait devenir un supraconducteur à température ambiante [4]. Cependant, aux pressions standards, l'hydrogène est un gaz, et il fallait donc une pression très élevée pour le transformer en solide. Le but d'atteindre de telles pressions a favorisé la recherche d'hydrures métalliques dans lesquels les atomes les plus lourds exercent une pression sur les atomes d'hydrogène [5]. La simulation numérique était une technologie clé dans la recherche du matériau parfait.

L'étude informatique de tels matériaux exige l'usage de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour ces matériaux, ce qui donne un aperçu des propriétés de l'état fondamental. Comme les propriétés supraconductrices sont dynamiques, la DFT est combinée avec la théorie des perturbations pour accéder aux informations sur les modes phononiques. L'interaction de ces modes avec la structure électronique de l'état fondamental peut nous donner les termes principaux pour décrire l'interaction électron-phonon dans la théorie BCS. En connaissant l'interaction électron-phonon moyenne dans le matériau, la formulation d'Eliashberg [6,7] de la théorie BCS nous permet de prédire la température de transition supraconductrice. Ces calculs nous permettent d'accéder facilement à des propriétés qui seraient difficiles à obtenir dans la pratique.

Dans ce manuscrit, une investigation des calculs de la structure électronique a été effectuée pour déduire les propriétés supraconductrices à partir des premiers principes. Nous

Introduction

avons entamé ce document par une brève introduction suivie par quatre chapitres résumés comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons introduit les phénomènes et les paramètres liés à la supraconductivité avec une exposition des théories explicatrices, à partir de la théorie des frères London jusqu'à en arriver à la théorie BCS. Ainsi les théories de McMillan et d'Eliashberg qui permettent le calcul de la température de transition sont présentées.

Par la suite dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le problème électronique à plusieurs corps avec son équation de Schrödinger développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les calculs de l'état fondamental. L'application du théorème de Bloch est discutée, ainsi qu'un certain nombre d'approximations utilisées, y compris le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation et des pseudo-potentiels.

Dans la dernière partie du troisième chapitre, nous avons étudié les phonons et le couplage électron phonon. Cette étude a été élargie pour examiner la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité DFPT ; où le formalisme de calcul de la constante de couplage électron phonon et de la température de transition T_c a été donné.

Dans les chapitres trois et quatre, nous avons exposé nos résultats pour chaque composé : les propriétés de l'état fondamental, ainsi que les propriétés de l'état perturbé à savoir la dispersion des phonons et le couplage électron phonon suivi des calculs des températures de transition des composés étudiés.

Une conclusion générale est présentée à la fin, ainsi que des idées pour des travaux et des recherches ultérieures.

References.

- [1] H. Kamerlingh Onnes, "Further experiments with liquid helium. H. On the electrical resistance of pure metals etc. VII. The potential difference necessary for the electric current through mercury below $4^{\circ}19\text{K}$ ", Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, 15 II, 1912–1913, Amsterdam, pp. 1406–1430, (1913).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Schrieffer, " Theory of Superconductivity", Phys. Rev, Vol 108, p1175, (1957).
- [3] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y. Y. Xue, "Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressures". Nature, Vol.365(6444), p323, (1993).
- [4] N.W. Ashcroft, Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? Phys. Rev. Lett. 21, 1748-1749 (1968).
- [5] N.W Ashcroft, Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? Phys. Rev. Lett. 92, 187002 (2004).
- [6] G. M. Eliashberg, Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor, JETP 11, 696, (1960).
- [7] G. M. Eliashberg, Temperature Green's Function for Electrons in a Superconductor, JETP 12, 1000, (1961).

Chapitre I

La supraconductivité

Chapitre I : La supraconductivité

I – 1. Introduction

La supraconductivité est caractérisée par une résistivité électrique nulle, dans divers métaux, alliages et composés, lorsqu'ils sont refroidis en dessous de la température critique T_c . La découverte d'un tel phénomène cryogénique (c'est-à-dire à des températures extrêmement basses) remonte au début du 20^{ième} siècle. En 1911, Le physicien expérimental néerlandais Heike Kamerlingh Onnes [1] fut le premier à remarquer que la résistivité du tube de mercure chute brutalement à zéro lorsqu'il a été refroidi à la température de liquéfaction de gaz de l'hélium (4,2 K). Onnes est également crédité d'avoir réalisé qu'un matériau dans un état supraconducteur peut être ramené à son état standard (non supraconducteur) en l'exposant à un champ magnétique puissant d'une certaine valeur critique ou en lui faisant passer un courant important. Pour ses résultats importants, Onnes a reçu le prix Nobel de physique en 1913. La figure I-1 montre la résistance électrique du mercure aux basses températures.

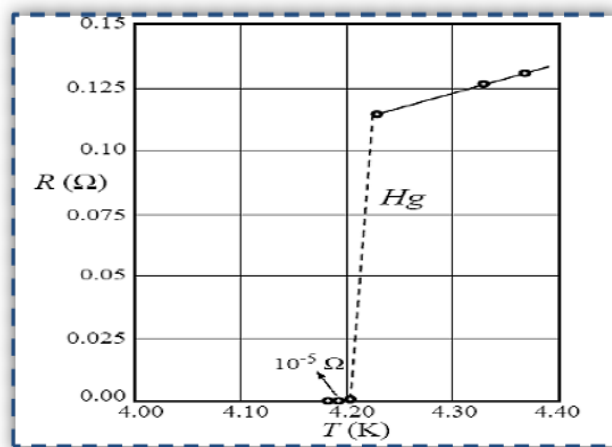


Figure I.1 : La figure montre les données de mesure prises par Onnes Kamerlingh lors de son expérience montrant la supraconductivité de Mercure aux basses températures [2].

Meissner et Ochsenfeld ont découvert en 1933 [3] que les matériaux supraconducteurs présentaient un niveau inhabituellement élevé de diamagnétisme (la capacité de repousser complètement les champs magnétiques). Connue désormais sous le nom d'effet Meissner, cette propriété des supraconducteurs est souvent démontrée expérimentalement et observée en plaçant un aimant sur un matériau supraconducteur sans entrer en contact avec lui.

Chapitre I : La supraconductivité

En 1934, Casimir et Gorter [4] ont présenté leur modèle de deux fluides, qui explique le phénomène de supraconductivité, en supposant que le fluide électronique dans le matériau supraconducteur peut être décrit comme un ensemble de (fluide naturel et de fluide supraconducteur), ou le fluide supraconducteur est responsable de la supraconductivité.

La première théorie macroscopique de la supraconductivité a été découverte en 1935 par Heinz et Fritz London [5], appelée théorie de London. Les équations de London expliquent l'effet Meissner et prédisent à quelle profondeur un champ magnétique externe statique pénètre dans un supraconducteur. Les chercheurs physiciens ont travaillé pendant de nombreuses années pour trouver une théorie qui explique la supraconductivité. En 1957, Schrieffer, Cooper et Bardeen ont publié une théorie de la supraconductivité [6], connue sous le nom de la théorie BCS. Elle prédit que, dans certaines conditions, l'attraction entre deux électrons due à la succession d'interactions de phonons pourrait légèrement dépasser la répulsion qu'il exerce directement l'un sur l'autre en raison de l'interaction coulombienne. Ainsi, les deux électrons sont faiblement liés pour former ce qu'on appelle une paire de Cooper. Cette paire est responsable de la supraconductivité.

Josephson a prédit en 1962 [7], que si deux métaux supraconducteurs étaient placés l'un à côté de l'autre séparés par une couche mince et isolante (comme leurs couches d'oxyde de surface), un courant circulerait en l'absence de toute tension appliquée. Les paires d'électrons peuvent alors traverser la jonction séparant les deux supraconducteurs. C'est ce qu'on appelle l'effet Josephson. Il a également prédit que l'application d'une petite tension électrique à cette jonction produirait un petit courant alternatif (l'effet Josephson alternatif).

La température critique la plus élevée trouvée jusqu'en 1973 était de 23,3K [8], dans le composé de niobium et de germanium Nb_3Ge , et cela est resté jusqu'en 1986 lorsque Bednorz et Müller ont présenté leurs découvertes sur la supraconductivité dans l'oxyde de lanthane, le baryum et le cuivre à une température de 30K [9].

L'idée a rapidement été développée que la température critique pourrait être augmentée davantage en substituant différents matériaux. La découverte de la supraconductivité près de 92K dans l'échantillon en phase mixte contenant de l'Yttrium, du baryum, du cuivre et de l'oxygène a été faite par le groupe de Chu [10].

Les transitions supraconductrices peuvent désormais être obtenues en utilisant un liquide peu coûteux tel que l'azote liquide à point d'ébullition (77K), et ce cryogène représente une fraction du coût des applications commerciales de l'hélium liquide qui apparaissent

Chapitre I : La supraconductivité

désormais plus réalistes. La découverte de ces nouveaux matériaux a conduit à la génération d'une toute nouvelle classe de supraconducteurs, appelés de manière non intuitive supraconducteurs à haute température. De nombreuses formes du système d'oxyde ont été développées avec la température de transition de 164K [11] obtenue (sous pression) pour les composés à base de mercure.

Selon la théorie BCS, pour avoir une température critique élevée, les composés métalliques doivent avoir une densité d'états électroniques au niveau de Fermi large, des fréquences des phonons élevées et un couplage électron-phonon assez fort. L'hydrogène est l'élément le plus léger, et donne donc naturellement lieu à des fréquences de phonons élevées. Ashcroft a d'abord proposé que l'hydrogène solide, une fois métallisé sous pression, a un potentiel d'être un supraconducteur [12]. Plus tard, l'idée a été étendue aux composés riches en hydrogène [13]. Un certain nombre de composés riches en hydrogène ont été prédits comme étant de bons supraconducteurs avec une T_c qui atteint des valeurs remarquablement élevées [14].

En 2019, des chercheurs de l'institut Carnegie et l'université de George Washington ont observé un comportement supraconducteur à 250°K dans l'hydruire de Lanthanum [15]. En 2020, un hydruire formé de trois types d'atomes à savoir l'hydrogène, le carbone et le soufre est synthétisé. Il devient supraconducteur à 288°K soit, enfin la température ambiante [16]. Sur la figure I-2 on montre l'historique de l'évolution de la température critique des matériaux depuis sa découverte.

Chapitre I : La supraconductivité

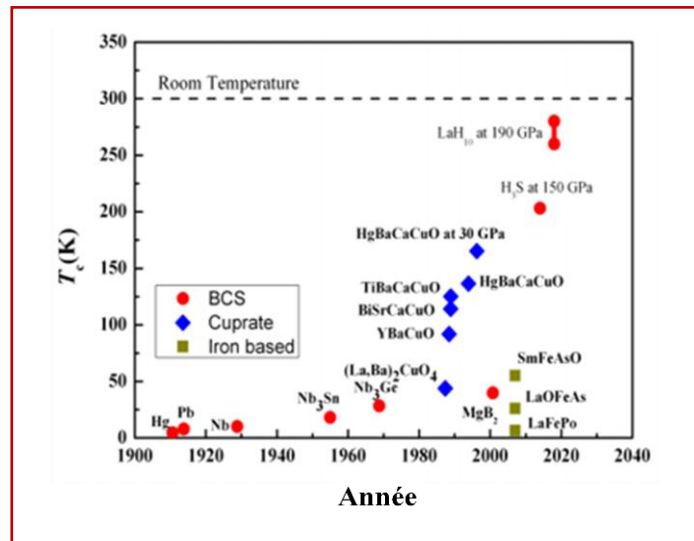


Figure I.2 : L'historique de l'évolution de la température critique des matériaux depuis leur découverte [15].

I – 1. Phénomènes liés à la supraconductivité

I – 1. 1. La résistivité électrique

La résistivité électrique des supraconducteurs chute à zéro à la température de transition comme le montre la figure I. 3. Les supraconducteurs ont une résistivité presque nulle et une conductivité infinie à une température inférieure à T_c .

La résistance d'un supraconducteur peut être mesurée par le passage d'un courant dans un échantillon en forme d'anneau et observer l'intensité du courant en fonction du temps.

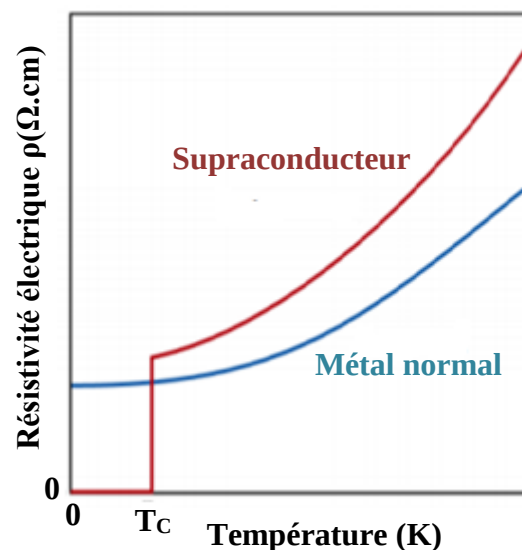


Figure I.3 : La relation entre la résistivité électrique et la température critique pour $T \leq T_c$ [17].

Chapitre I : La supraconductivité

Si l'échantillon est à l'état normal, le courant diminuera rapidement en raison de la résistance de l'échantillon, mais s'il s'agit d'une résistance nulle comme dans le cas d'un supraconducteur lorsque sa température atteint sa valeur critique, le courant circulera sans diminution.

I – 1. 2. L'effet Meissner

Walther Meissner et Robert Ochsenfeld ont observé en 1933 que lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à un supraconducteur, les lignes de champ sont expulsées de l'intérieur du supraconducteur lorsque ce dernier est refroidi en dessous de la température de transition. Ce phénomène est appelé effet Meissner [3]. Cet effet peut être compris en partant du fait que le processus de transition (en présence d'un champ magnétique externe) de l'état normal à l'état supraconducteur s'accompagne de la formation de courants de surface pour expulser le champ magnétique de l'intérieur du supraconducteur [18].

L'induction du champ magnétique à l'intérieur de la matière normale est donnée par,

$$\begin{aligned} B_{int} &= \mu_0 H + \mu_0 M \\ &= \mu_0 H + \mu_0 H X_m \\ &= \mu_0 H (1 + X_m) \end{aligned} \quad (I - 1)$$

Où, μ_0 est la perméabilité de vide, M est la magnétisation, X_m est la conductibilité magnétique, H est l'intensité du champ magnétique externe. Puisque $B_{int} = 0$ ou encore $X_m = -1$ caractérise l'état supraconducteur, le milieu est un matériau diamagnétique idéal. L'effet Meissner est un processus inverse, c'est-à-dire que lorsque la température dépasse T_c le champ magnétique pénètre soudainement dans l'échantillon et le matériau revient à son état normal, comme le montre la figure I.4.

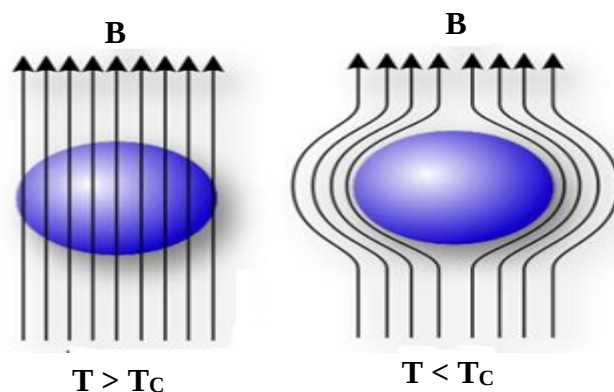


Figure I.4 : Les lignes de champ magnétique dans le cas des deux états, normal et supraconducteur [19].

Chapitre I : La supraconductivité

I – 1. 3. L'effet Josephson

Josephson a remarqué certains effets associés à l'effet tunnel des électrons supraconducteurs à travers un isolant très mince (1 à 5 nm) pris en sandwich entre deux supraconducteurs. Cette couche isolante forme un lien faible entre les supraconducteurs, connue sous le nom de la jonction Josephson voire figure I-5.

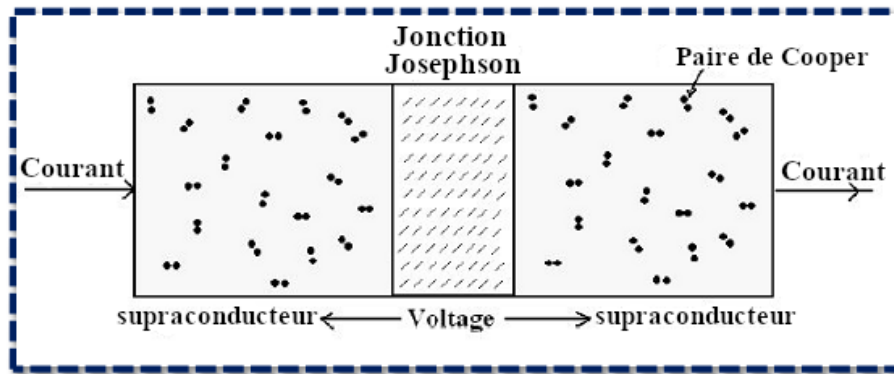


Figure I.5 : La figure montre la jonction Josephson [20].

I – 1. 4. Absorption par micro-ondes

Lorsqu'on envoie des ondes électromagnétiques sur un supraconducteur, on constate que l'absorption est absente dans la gamme des basses énergies et ne commence qu'à partir d'une certaine valeur. Ce seuil est généralement de l'ordre de quelques dizaines de GHz (fréquences) pour les supraconducteurs élémentaires (c'est-à-dire la gamme μeV).

I – 1. 5. Pic de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique C , dans un supraconducteur atteint son maximum autour de T_c . A titre d'exemple, nous montrons dans la figure (1.6) (a), la chaleur spécifique de $NbSe_2$ [21]. À l'état normal, la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons décroît linéairement avec la température, comme le montre également la figure, suffisamment loin en dessous de T_c . Cependant, le pic en C est caractéristique des condensats quantiques bosoniques, par exemple les condensats de Bose-Einstein [22]. Cette expérience indique donc que les électrons s'apparient pour former un état bosonique.

Chapitre I : La supraconductivité

I – 1. 6. Effet isotopique

A cet effet, la température critique d'un réseau cristallin de même élément supraconducteur, par exemple le mercure, dépend de l'isotope spécifique. Un exemple de cette dépendance est illustré pour le mercure [23], à la figure I. 6 (b). On constate que $M^\alpha T_c = \text{constante}$, M étant la masse de l'isotope, de sorte que les isotopes les plus légers produisent une T_c plus élevée, et α est en outre d'environ 0,5 dans la plupart des supraconducteurs élémentaires.

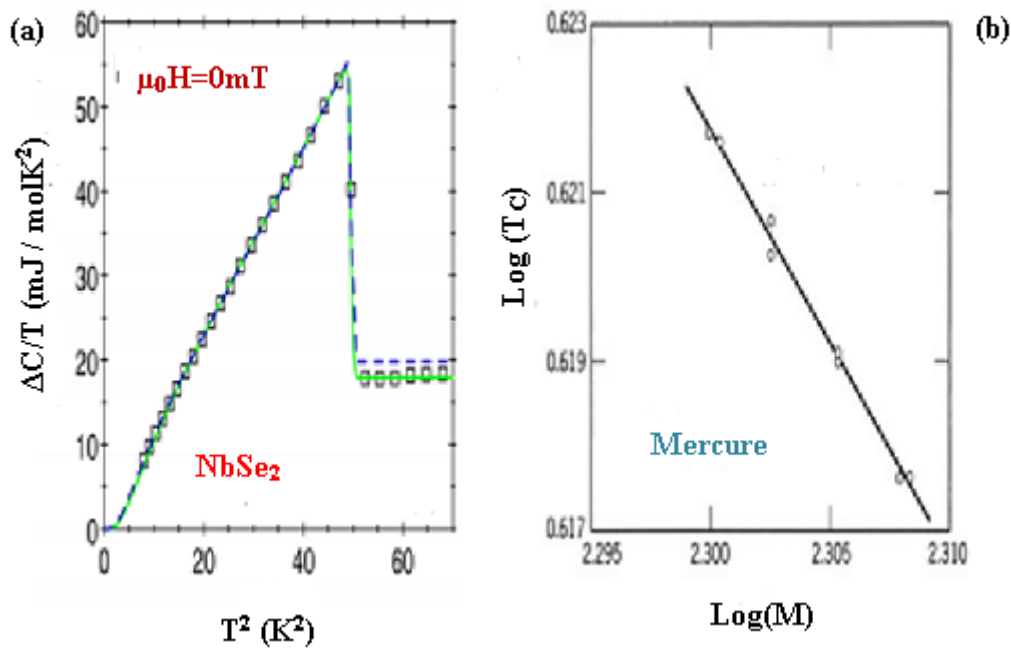


Figure I.6 : (a) Le pic de la chaleur spécifique d'un supraconducteur (par exemple NbSe_2 [21]) autour de T_c , indiquant le caractère bosonique de l'état supraconducteur. (b) L'effet isotopique dans le mercure, donnant $\alpha = 0.504$ dans $M^\alpha T_c = \text{constante}$ [23].

Il est ainsi devenu évident que la supraconductivité dans de nombreux matériaux provient des interactions dans le réseau cristallin, et la description quantitative a été initiée, entre autres, par H. Fröhlich [24].

I – 1. 7. Quantification du flux

Il a été prouvé que le flux magnétique à travers un supraconducteur est quantifié et que son quantum dépend des porteurs de charges, à savoir $\Phi = n \frac{h}{|q|}$. Des expériences réalisées

Chapitre I : La supraconductivité

sur des cylindres supraconducteurs ont révélé que $Q = -2e$, ce qui indique que les électrons s'apparient dans l'état supraconducteur [25].

I – 2. Propriétés des supraconducteurs

Les propriétés de la supraconductivité sont identifiées par trois facteurs importants : la température critique (T_C), le champ magnétique critique (H_C) et la densité de courant critique (I_C). Chacun des trois facteurs dépend essentiellement des deux autres.

I – 2. 1. La température critique (T_C)

Le phénomène de la supraconductivité est caractérisé par la disparition de la résistance électrique de l'échantillon lorsqu'il est refroidi à une certaine température. Au-dessus de cette température, la résistance est faible, mais limitée, tandis que la résistance en dessous de ce point est essentiellement nulle. La température à partir de laquelle se produit la transition est appelée température critique et est notée T_C [19]. A ce degré, on suppose que les échantillons subissent une transition de l'état normal à l'état supraconducteur. La température critique varie d'un matériau à l'autre, et il est à noter que la T_C pour les matériaux supraconducteurs diminue avec l'augmentation de courant appliqué, car tous les matériaux supraconducteurs perdent cette caractéristique en leur appliquant un courant critique spécifique [26].

I – 2. 2. Le champ magnétique critique (H_C)

Le passage d'un courant supraconducteur ne produit pas de chaleur, il est donc très intéressant de l'utiliser pour obtenir des champs magnétiques puissants. Cependant, les matériaux supraconducteurs ne peuvent pas créer de champs plus forts que le champ magnétique critique. Par conséquent, il a été découvert que l'état supraconducteur sera détruit par un champ magnétique lorsque la densité du flux devient supérieure au champ magnétique critique [27].

$$H_C = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (I - 2)$$

H_0 est la valeur critique du champ à zéro Kelvin et T est une température inférieure à T_C . On peut définir H_0 comme étant le champ magnétique qui détruit la supraconductivité à la température zéro absolu. La valeur de H_C passe à zéro à $T = T_C$ et dépend du type de matériau

Chapitre I : La supraconductivité

et de la température. L'équation I.2 montre que le champ magnétique critique H_C augmente à mesure que la température T_C diminue [26].

I – 2. 3. Le courant critique (I_C)

Le courant maximal qui peut traverser un échantillon sans détruire l'état supraconducteur de celui-ci est appelé courant critique I_C [28]. Les propriétés supraconductrices des matériaux supraconducteurs disparaissent lorsqu'un courant suffisamment dense les traverse. Lorsque le courant traverse un supraconducteur, il crée un champ magnétique qui peut détruire son état supraconducteur selon la règle de Silsbee [29].

$$I_C = 2\pi r H_C \quad (I - 3)$$

I_C est le courant critique, H_C est le champ critique et r est la section de fil.

L'équilibre entre l'état supraconducteur et l'états normal décrit par T_C , H_C et I_C est illustré par la figure I. 7.

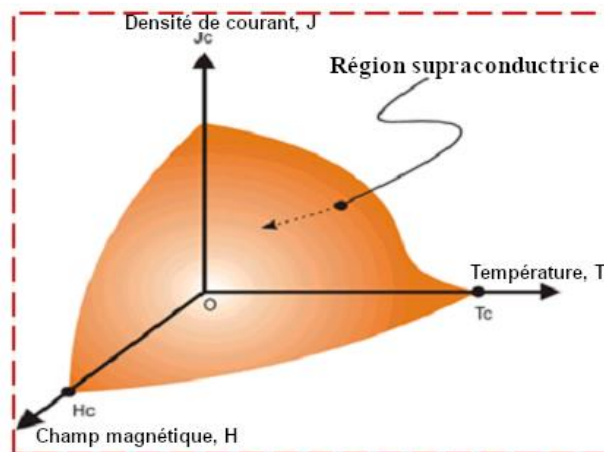


Figure I.7 : La relation entre les trois valeurs critiques [17].

I – 3. Types des supraconducteurs

Il existe deux types de supraconducteurs.

- **Type I** : Les supraconducteurs primaires tels que le mercure, l'aluminium et le zinc sont classés dans le premier type. Le supraconducteur a un seul champ magnétique critique pour une température donnée [30], comme le montre la figure I-8 (a). La supraconductivité disparaît brutalement lorsque le champ magnétique externe est supérieur à la valeur critique H_C , ainsi le champ magnétique externe peut pénétrer dans le

Chapitre I : La supraconductivité

conducteur [31]. Les matériaux de type I, à l'état supraconducteur, sont diamagnétiques idéals, ce qui signifie que tout champ magnétique externe sera exclu de l'intérieur (effet Meissner) [32]

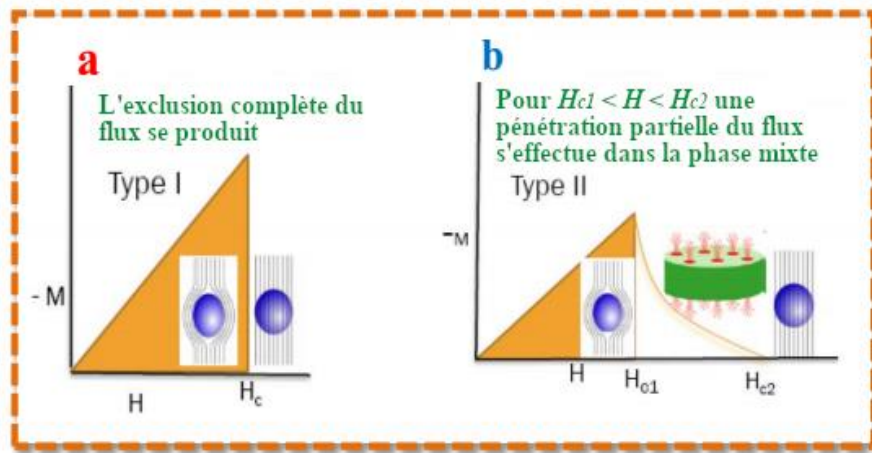


Figure I. 8 : La courbe de magnétisation, (a) pour le type I et (b) pour le type II [33].

- **Type II** : Ce type a deux champs magnétiques critiques comme le montre la figure I-8 (b). Lorsque le champ magnétique appliqué est plus faible que la première valeur (H_{c1}), le supraconducteur présente les mêmes propriétés que le type I. Si le champ magnétique est supérieur à la deuxième valeur (H_{c2}), alors il se comporte comme un métal ordinaire. Cependant, si le champ magnétique a une valeur comprise entre les deux valeurs critiques alors l'échantillon a une résistance nulle ainsi qu'une pénétration partielle se manifeste. Le type II est constitué d'alliages et de composés, à l'exception du Niobium et du Vanadium [30].

Lorsque le champ magnétique est compris entre les deux valeurs critiques, on dit que le supraconducteur de **type II** est en état de vortex ou tourbillons.

Au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, le nombre de tourbillons dans le supraconducteur augmente jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de les créer, et le supraconducteur revient à son état normal [34].

Chapitre I : La supraconductivité

I – 4. Paramètres caractéristiques de la supraconductivité

Les matériaux supraconducteurs sont caractérisés par des paramètres qui les diffèrent des autres matériaux ainsi que chaque paramètre diffère d'un supraconducteur à un autre. Certains de ces paramètres seront discutés en détail dans les sections suivantes.

I – 4. 1. Les paires de Cooper

Lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidi en dessous de sa température critique, le gaz d'électrons libres passe d'un état naturel à un liquide quantique de paires d'électrons similaires dans l'espace d'échange. Chaque paire se forme lorsque deux électrons opposés en impulsion et en spin se combinent, (figure I. 9) ce qui donne une quantité de mouvement nettement nulle. Ces porteurs de charge sont appelés paires de Cooper. La taille caractéristique d'une paire est la longueur de cohérence ξ .

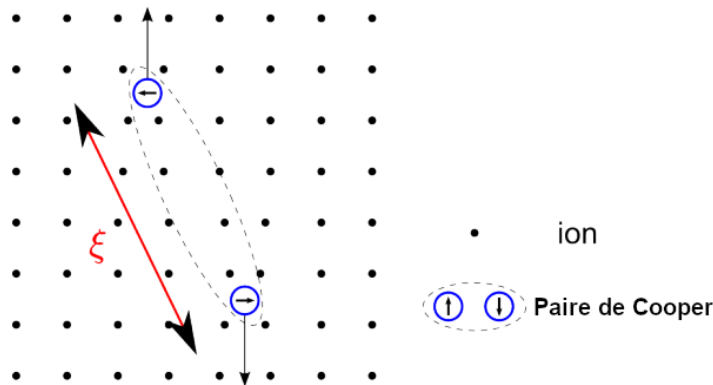


Figure I.9 : Représentation schématique d'une paire de Cooper. La taille caractéristique d'une paire est la longueur de cohérence ξ [35].

I – 4. 2. La longueur de cohérence

La longueur de cohérence est la distance à laquelle la paire de Cooper reste unie, donc l'état de supraconductivité dépend fortement de ce paramètre. En 1950, Pippard a proposé l'idée de cohérence [36]. Il a découvert que la densité d'un matériau supraconducteur change avec sa longueur de cohérence. Presque tous les métaux supraconducteurs ont une longueur de cohérence d'environ ($10^{-4}cm$). La longueur de cohérence est la mesure de la distance entre deux électrons supraconducteurs formant la paire de Cooper telle que définie dans l'équation suivante [37] :

$$\xi_0 = 2 \frac{\hbar v_f}{\pi \Delta} \quad (I - 4)$$

Chapitre I : La supraconductivité

Ou, v_f en m/s est la vitesse de l'électron au niveau de Fermi, Δ en eV est le gap d'énergie ou l'énergie de la fonction d'onde de la paire et qui est l'énergie minimale qu'il faut fournir au supraconducteur pour casser la paire de Cooper.

I – 4. 3. La longueur de pénétration

Selon l'effet Meissner, un supraconducteur expulse le champ magnétique (faible) de l'intérieur. Des expériences ont révélé d'une manière nette et précise que le champ magnétique externe pénètre dans le supraconducteur à travers une couche de surface extrêmement mince. Lorsque le champ magnétique externe est appliqué parallèlement aux bords, le champ appliqué ne chute pas soudainement à zéro sur la surface supraconductrice comme le montre la figure I.10, mais il diminue en exponentielle selon la relation [38],

$$H_{(x)} = H_{(0)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (I - 5)$$

Ou $H_{(0)}$ est la valeur du champ magnétique à la surface et λ est une longueur appelée longueur de pénétration, x est la distance ou la valeur du champ passe de $H_{(0)}$ à $H_{(0)}/e$.

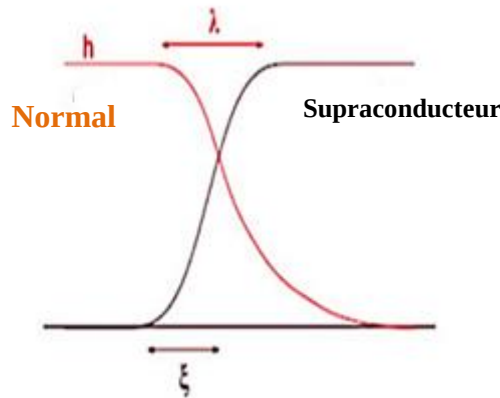


Figure I. 10 : La figure montre la relation entre la longueur de cohérence ξ et la longueur de pénétration.

Chapitre I : La supraconductivité

La valeur de λ dépend du type de matériau et de la température. Elle est dans la plupart des supraconducteurs d'environ 500Å. Une approximation de sa valeur est donnée par la relation [39],

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (\text{I} - 6)$$

Avec, λ_0 est la longueur de pénétration à la température nulle. Le tableau I.1, montre les valeurs théoriques et expérimentales de λ de quelques supraconducteurs purs.

<i>Elément</i>	Al	Sn	Pb	Cd	Nd
λ_L (théorique) (Å)	100	340	370	1100	390
λ (expérimentale) (Å)	500	510	390	1300	440

Tableau I.1 : Valeurs théoriques et expérimentales de la longueur de pénétration [40, 41].

I – 4. 4. Le paramètre de Ginzburg-Landau

Ce paramètre est défini comme le rapport entre les deux paramètres précédents.

$$K = \lambda / \xi_0 \quad (\text{I} - 7)$$

Si $K < 1/\sqrt{2}$, le supraconducteur est du **type I**, mais si $K > 1/\sqrt{2}$ alors le supraconducteur est du type **II** [28, 42].

I – 5. Les différentes théories de la supraconductivité

Depuis sa découverte, et partant du modèle de deux fluides jusqu'en arrivant à la théorie BCS, les physiciens ne cessent de donner des modèles théoriques dans le but de comprendre et par la suite d'expliquer les phénomènes liés à la supraconductivité.

I – 5. 1. La théorie des frères London

Dans une première tentative d'expliquer ces propriétés non conventionnelles des supraconducteurs, les frères Fritz et Heinz London ont proposé une théorie phénoménologique de la supraconductivité en 1935 [43]. Les frères London ont eu la formidable intuition que l'état supraconducteur fait part de la mécanique quantique, et de plus l'état fondamental, tel que l'espérance de la valeur de son moment canonique s'annule, $\langle \hat{P} \rangle = 0$

Chapitre I : La supraconductivité

[44]. Le moment canonique est donné par l'équation $\hat{P} = m\hat{v} + q\hat{A}$, où m est la masse, q est la charge et $\hat{A}$ est le vecteur champ magnétique. Dans le modèle des supraconducteurs proposés, la vitesse des particules est donnée par l'équation $\langle\hat{v}\rangle = -\frac{q}{m}A$. Le courant ainsi dans le supraconducteur est égal à $\langle\hat{v}\rangle$ multiplié par les charges ($n_s q$), où n_s est la densité des porteurs de charges, telle que

$$J_s = n_s q \langle\hat{v}_s\rangle = -\frac{n_s q^2}{m} A \Rightarrow A = -\frac{m}{n_s q^2} J_s \quad (\text{I} - 8)$$

Il s'agit d'un résultat remarquable car il est en contradiction avec la loi d'Ohm pour les conducteurs normaux, qui prétend que $J = \sigma E$. Un autre résultat important des frères London est que les lois de Maxwell restent valables dans les supraconducteurs. En conséquence, la relation entre le super courant, le champ électrique et le champ magnétique générés par le supraconducteur peut être obtenue comme suit,

$$\begin{cases} E = -\frac{\partial}{\partial t} A = \frac{m}{n_s q^2} \frac{\partial}{\partial t} J_s \\ B = \nabla \times A = -\frac{m}{n_s q^2} \nabla \times J_s \end{cases} \quad (\text{I} - 9)$$

Cet ensemble d'équations est appelé les équations de London. Elles permettent de décrire l'effet Meissner. Supposons un supraconducteur semi-infini (pour $z > 0$), avec une interface avec le vide (pour $z < 0$), où un champ magnétique est appliqué parallèlement à l'interface par exemple $B_a = B_a y$. Nous commençons par la quatrième équation de Maxwell $\nabla \times B = \mu_0 (J + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t})$ où, dans le cas statique, nous considérons $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$. Il en résulte que dans le supraconducteur ($z > 0$).

$$\nabla \times (\nabla \times B) = \nabla(\nabla \cdot B) - \nabla^2 B = \mu_0 \nabla \times J_s \quad (\text{I} - 10)$$

Chapitre I : La supraconductivité

Où $\nabla \cdot B = 0$ selon la deuxième équation de Maxwell. En appliquant les équations [I.9] de London, nous obtenons l'équation différentielle pour le champ magnétique dans le supraconducteur,

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{\mu_0 n_s q^2}{m} B = B_a e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (\text{I} - 11)$$

Sa solution, peut être déterminée en utilisant la condition aux limites $B(0) = B_a$.

Où $\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}}$ a les dimensions d'une longueur et s'appelle la longueur de pénétration de London. Ce résultat montre qu'un champ magnétique appliqué diminue de façon exponentielle dans le supraconducteur, avec la longueur de pénétration. Cet écrantage de champ magnétique se produit sous l'influence du courant supraconducteur et est à l'origine de l'effet Meissner.

I – 5. 2. La théorie de Ginzburg-Landau

En 1950, Ginzburg et Landau ont proposé une alternative à la théorie de London, basée sur la mécanique quantique, baptisée la théorie de Ginzburg-Landau (GL) [34].

Dans cette théorie, le comportement des électrons supraconducteurs est décrit par un paramètre d'ordre complexe qui change continuellement et dont le carré de son module est égal à la densité des supra-électrons. Compte tenu de sa nature quantique, car elle est formulée à l'aide de la fonction d'onde dans l'état supraconducteur $\psi(r)$, la théorie GL stipule qu'autour de son minimum, la fonctionnelle d'énergie libre de l'état supraconducteur peut être développée comme suit,

$$\mathcal{F}_s = \mathcal{F}_n + \int \left[\alpha |\psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(r)|^4 + \frac{1}{2M} \psi^*(r) |i\hbar \nabla + QA(r)|^2 \psi(r) + \frac{B^2(r)}{2\mu} \right] dr \quad (\text{I} - 12)$$

Ici, $\mathcal{F}_n$ est l'énergie libre à l'état normal à champ nul, et comme il s'agit d'une constante, elle ne joue aucun rôle dans ce qui suit. La masse $M = 2m_e$ et la charge $Q = -2e$ sont caractéristiques de l'appariement de Cooper entre deux électrons, qui est le mécanisme microscopique à l'origine de la supraconductivité. Remarquez que dans l'équation I-12, seules les puissances paires de la fonction d'onde supraconductrice $\psi(r)$ sont prises car une expansion est effectuée au voisinage immédiat du minimum. De plus, la série est coupée à la quatrième puissance, ce qui est également une approximation raisonnable dans ce cas. Le

Chapitre I : La supraconductivité

troisième terme de l'intégrale est l'énergie cinétique de la paire de Cooper, et le quatrième terme est simplement l'énergie libre due au champ magnétique.

La minimisation de la fonctionnelle de l'énergie libre en fonction de paramètre d'ordre, donne la première équation de Ginzburg-Landau.

$$\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial \psi^*(r)} = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\nabla - \frac{iQ}{\hbar} A(r) \right]^2 \psi(r) + \alpha \psi(r) + \beta |\psi(r)|^2 \psi(r) = 0 \quad (\text{I} - 13)$$

L'équation I – 13 est équivalente à l'équation de Gross-Pitaevski pour les condensats de Bose-Einstein [22]. Il y a deux fonctions inconnues à obtenir, à savoir $\psi(r)$ et $A(r)$, de sorte qu'une condition supplémentaire est nécessaire. Elle peut être obtenue par la forme variationnelle de la quatrième équation de Maxwell (le cas statique), combinée à l'équation I-12, ce qui permet d'écrire,

$$J_s = -\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial A(r)} = \frac{iQ\hbar}{2M} [\psi^*(r) \nabla \psi(r) - \psi(r) (\nabla \psi(r))^*] - \frac{Q^2}{M} |\psi(r)|^2 A(r) \quad (\text{I} - 14)$$

Toujours selon la première loi de Maxwell (le cas statique), $\nabla \times B = \nabla \times (\nabla \times A) = \mu(J_{ext} + J_s)$, ou J_{ext} est un courant externe injecté. Ceci donne,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} \nabla \times (\nabla \times A(r)) &= -\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial A(r)} \\ &= \frac{iQ\hbar}{2M} [\psi^*(r) \nabla \psi(r) - \psi(r) (\nabla \psi(r))^*] - \frac{Q^2}{M} |\psi(r)|^2 A(r) + J_{ext} \end{aligned} \quad (\text{I} - 15)$$

Ceci constitue la deuxième équation GL, combinée avec la première équation GL, pour obtenir de manière auto-cohérente $\psi(r)$ et $A(r)$.

La théorie Ginzburg-Landau, introduit la longueur de cohérence ξ , qui est la longueur caractéristique nécessaire pour faire passer la densité de « supra électrons » $|\psi(r)|^2$ de sa valeur maximale (état supraconducteur) à zéro (état normal). Dans le cadre de la théorie GL, ξ peut être extraite sous sa forme la plus élémentaire en traitant à nouveau le demi-espace supraconducteur pour $z > 0$, tout comme nous avons dérivé la profondeur de pénétration de London, mais dans ce cas sans champ magnétique appliqué. Dans ce cas, la première équation de GL I - 13, se réduit à,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi(r) + \alpha \psi(r) + \beta |\psi(r)|^2 \psi(r) = 0 \quad (\text{I} - 16)$$

Chapitre I : La supraconductivité

La solution de cette équation différentielle doit avoir la forme $\psi(z) = \sqrt{n_s}f(z)$, ou $n_s = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ est la densité de particules supraconductrices si $z \rightarrow \infty$, I - 16 devient,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} + f(z) - f^3(z) = 0 \quad (\text{I} - 17)$$

La solution de cette équation est donnée par $f(z) = \tanh\left(\frac{z}{\xi}\right)$.

La théorie de Ginzburg-Landau peut aussi être utilisée pour étudier plus en détail l'interaction d'un supraconducteur avec le champ magnétique qu'on lui applique. Cette analyse a été réalisée pour la première fois par A. Abrikosov [45-46-47]. En première approximation, on peut envisager de réaliser un trou de section A dans un supraconducteur, au moyen d'un champ magnétique appliqué. L'énergie ainsi acquise est alors donnée par le produit du volume $A\lambda_L$ et la densité d'énergie $\frac{B_c^2}{8\pi}$ (c'est à dire. $A\lambda_L \frac{B_c^2}{8\pi}$). L'énergie nécessaire pour détruire l'état supraconducteur, en revanche, dépend de sa longueur de cohérence ξ soit $\frac{B_c^2}{8\pi}$. Par conséquent, l'énergie nette nécessaire pour créer l'interface entre une zone dans le matériau à l'état normal et le reste du supraconducteur est en première approximation l'énergie de surface $E_s = (\xi - \lambda_L)A \frac{B_c^2}{8\pi}$.

Si $\xi \gg \lambda_L$, cette énergie de surface est positive, il n'est donc pas avantageux de créer l'interface. Lorsque le champ magnétique critique est appliqué, la supraconductivité sera détruite, et l'échantillon passe à l'état normal, suivant une transition de phase de premier ordre. Ce type d'interaction d'un supraconducteur avec le champ magnétique est appelé type **I**. En revanche, si $\ll \lambda_L$, de telles interfaces deviennent bénéfiques à former. Dans ce cas, il existe un état intermédiaire où les états, normal et supraconducteur, coexistent dans l'échantillon.

L'état normal forme un ensemble de trous dans le supraconducteur, qui sont appelés vortex ou tourbillons. Ils existent également dans les condensats de Bose-Einstein, où ils peuvent être formés, par exemple, en faisant tourner le condensat [22].

Chapitre I : La supraconductivité

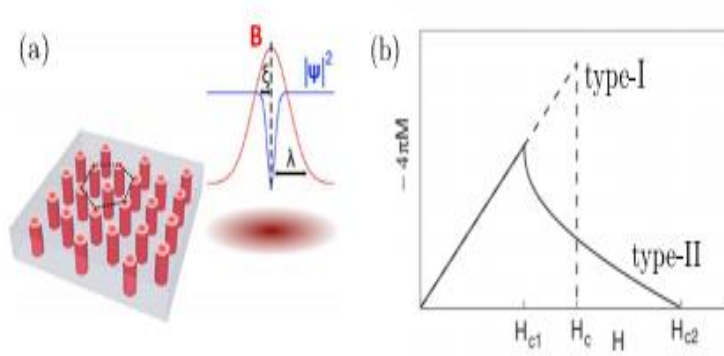


Figure I.11 : Types de supraconductivité sous champ magnétique appliqué. Tourbillons d'Abrikosov formant un réseau triangulaire [48].

(a) L'évolution du champ magnétique B et du module au carré de la fonction d'onde du condensat $|\psi|^2$ autour d'un tourbillon. **(b)** Magnétisation M en fonction du champ magnétique appliqué H , montrant le comportement supraconducteur du type I par rapport au type II

Abrikosov a montré que ces tourbillons, en densité suffisamment élevée, forment un réseau hexagonal fermé (hcp), un tel réseau, est représenté sur la figure I. 11 (a). Au cœur du vortex, $\psi(r)$ est minimale. La fonction d'onde $\psi(r)$ du condensat est égale, comme nous l'avons déduit précédemment, à $\tanh(\frac{r}{\xi})$. L'échelle de longueur caractéristique du noyau du tourbillon est la longueur de cohérence supraconductrice ξ . L'intensité du champ magnétique, change en s'éloignant du noyau du vortex selon la formule $e^{-\frac{r}{\lambda_L}}$. Par conséquent, la taille du vortex peut être identifiée par la longueur de pénétration de London λ_L . La différence entre les supraconducteurs de type I et de type II devient apparente dans la courbe de magnétisation des supraconducteurs en fonction du champ magnétique appliqué, ceci est illustrée par la figure I.11 (b). Pour des petites valeurs de H , les deux types se comportent de la même manière, à savoir $M \propto H$, c'est-à-dire une diamagnétisation parfaite, selon l'effet Meissner.

I – 5. 3. La théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer

En 1957, Bardeen Cooper et Schrieffer ont présenté une théorie microscopique de la supraconductivité, connue sous le nom de la théorie **BCS** [49]. La théorie BCS est basée sur une série d'hypothèses. La première hypothèse est que les électrons qui participent à l'appariement de Cooper, sont uniquement dont les énergies vérifient la double inégalité $-\hbar\omega_D \leq \xi_K \leq \hbar\omega_D$ (l'échelle d'énergie caractéristique des phonons acoustiques), ou $\hbar\omega_D$ est

Chapitre I : La supraconductivité

l'énergie de Debye. La deuxième hypothèse est que l'état lié appelé paire de Cooper, est constitué de deux électrons de quantités de mouvement égales et de spins opposés ($k, \sigma = \uparrow$) et ($-k, \sigma = \downarrow$), ce qui fait que la fonction d'onde de la paire, a une impulsion et un spin nul. Selon la théorie, l'un des deux électrons passe à proximité des ions chargés dans le réseau supraconducteur, ce qui conduit à la déformation du réseau. Ceci, à son tour, conduit à l'émission de phonons, qui forment un nuage de charges positives autour de l'électron. Avant que l'électron ne traverse le réseau et avant qu'il ne revienne à son état normal, un deuxième électron est attiré vers le nuage. Les deux électrons, réunis grâce à ce processus, doivent se repousser. Les forces exercées par les phonons surmontent la répulsion des deux électrons. Lorsque l'un des électrons qui appartient à la paire de Cooper est proche de l'ion positif, les vibrations passent d'un ion à un autre jusqu'à ce que l'autre électron de la paire absorbe la vibration. L'effet net est qu'un électron émet des phonons, qui sont absorbés très rapidement par l'autre, comme le montre la figure I.12.

Dans un conducteur normal, les électrons de conduction perdent progressivement leur énergie à la suite des collisions avec le réseau. Dans un supraconducteur, les électrons se condensent ainsi en paires de Cooper adoptant un état superfluide qui peut transporter le courant électrique sans dissipation.

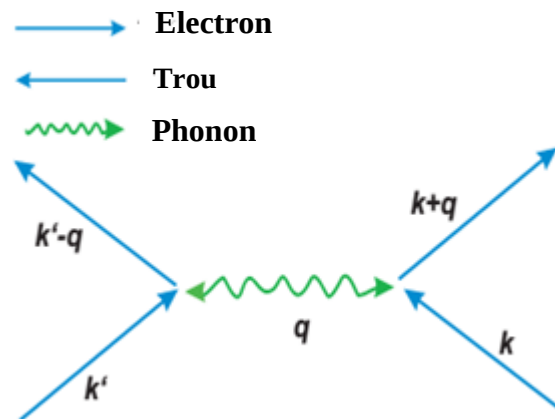


Figure I.12 : Emission d'un phonon par un électron et son absorption par l'autre électron de la paire de Cooper.

Chapitre I : La supraconductivité

Comme point de départ, et avec les hypothèses précédentes, l'Hamiltonien BCS peut être écrit comme suit,

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{k,\sigma} \xi_K \hat{C}_{k,\sigma}^\dagger C_{k,\sigma} - \tilde{V} \sum_{k,k' \in D} \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger \hat{C}_{-k',\downarrow}^\dagger \hat{C}_{k',\uparrow}^\dagger \quad (\text{I} - 18)$$

Où $\tilde{V}$ est le potentiel d'attraction effectif entre les paires d'électrons. Les opérateurs $\hat{C}_{k,\uparrow}$ et $\hat{C}_{-k,\downarrow}$ annihilent des électrons avec les nombres quantiques correspondants. La théorie BCS a ensuite, appliqué l'approximation du champ moyen à l'Hamiltonien.

$$\hat{H}_{BCS}^{mf} = \sum_{k,k' \in D} \left[\langle \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger \rangle \hat{C}_{-k',\downarrow}^\dagger \hat{C}_{k',\uparrow}^\dagger + \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger \langle \hat{C}_{-k',\downarrow}^\dagger \hat{C}_{k',\uparrow}^\dagger \rangle - \langle \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger \rangle \langle \hat{C}_{-k',\downarrow}^\dagger \hat{C}_{k',\uparrow}^\dagger \rangle \right] \quad (\text{I} - 19)$$

Où $\langle \dots \rangle$ représente le paramètre d'ordre, qui est la valeur d'espérance de l'opérateur d'annihilation. Elle est définie comme,

$$\Delta = -\tilde{V} \sum_k \langle \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger \rangle \quad (\text{I} - 20)$$

L'Hamiltonien du champ moyen devient,

$$\hat{H}_{BCS}^{mf} = \sum_{k,\sigma} \xi_K \hat{C}_{k,\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,\sigma} + \sum_{k \in D} (\Delta^* \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger + \Delta \hat{C}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{-k,\downarrow}^\dagger) + \frac{|\Delta|^2}{\tilde{V}} \quad (\text{I} - 21)$$

Nous devons réécrire cet Hamiltonien dans une forme diagonalisable en utilisant des spinners de Nambu de la forme $\bar{c}_{k,\uparrow}^\dagger = (\hat{c}_{k,\uparrow}^\dagger, \hat{c}_{-k,\downarrow}^\dagger)$. En termes de Spinners de Nambu, l'Hamiltonien du champ moyen BCS, Eq. I - 21, peut être écrit comme suit,

$$\hat{H}_{BCS}^{mf} = \sum_{k \notin D, \sigma} \xi_K \hat{C}_{k,\sigma}^\dagger \hat{C}_{k,\sigma} + \sum_{k \in D} (\bar{C}_k^\dagger H_k \bar{C}_k) + \sum_{k \in D} \xi_k + \frac{|\Delta|^2}{\tilde{V}} \quad (\text{I} - 22)$$

Où :

$$H_k = \begin{pmatrix} \xi_k & \Delta \\ \Delta^* & -\xi_{-k} \end{pmatrix} \quad (\text{I} - 23)$$

Chapitre I : La supraconductivité

L'Hamiltonien de l'équation I - 23, dit de Bogoliubov joue un rôle crucial dans la théorie de Bogoliubov-de Gennes, dans laquelle les supraconducteurs non homogènes peuvent être étudiés via la dépendance spatiale dans $\Delta(r)$ [50]. Le premier terme de l'équation I - 22 exprime simplement l'énergie des électrons en dehors de la fenêtre de Debye ($k \notin \mathcal{D}$). Puisqu'il est identique dans l'état normal et dans l'état supraconducteur, et qu'il n'est donc pas important dans ce cas, nous le remplacerons simplement par E_0 .

Afin de diagonaliser H_k , il faut d'abord chercher ses valeurs propres. Ces valeurs sont $\pm E_k$ avec $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta|^2}$. Les signes indiquent que ce spectre dit de Bogoliubov a des solutions à la fois pour les électrons et les trous. Comme les valeurs propres sont toujours symétriques, il existe une symétrie particule-trou.

En se basant sur les vecteurs propres correspondants, la matrice de transformation unitaire diagonalisant H_k est,

$$B_k = \begin{pmatrix} u_k & v_k \\ -v_k & u_k \end{pmatrix} \quad (\text{I} - 24)$$

Avec $u_k = \sqrt{(E_k + \xi_k)/(2E_k)}$ et $v_k = \sqrt{(E_k - \xi_k)/(2E_k)}$, tel que :

$$B_k \cdot H_k \cdot B_k^\dagger = \begin{pmatrix} E_k & 0 \\ 0 & -E_k \end{pmatrix} \quad (\text{I} - 25)$$

En introduisant les opérateurs d'annihilation de Bogoliubov $\hat{\alpha}_{k,\sigma} = u_k^* \hat{C}_{k,\sigma} - \sigma v_k \hat{C}_{-k,-\sigma}^\dagger$, l'hamiltonien du champ moyen de l'équation I - 22 s'écrit sous forme diagonalisée,

$$\hat{H}_{BCS}^{mf} = E_0 + \sum_{k \in \mathcal{D}} (\xi_k - E_k) + \frac{|\Delta|^2}{\bar{v}} + \sum_{k \in \mathcal{D}, \sigma} E_k \hat{\alpha}_{k,\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{k,\sigma} \quad (\text{I} - 26)$$

Les trois premiers termes décrivent le système à $T = 0$, tandis que le quatrième terme n'intervient qu'à des températures non nulles. Il décrit la rupture des paires de Cooper, ces dernières transportent de l'énergie $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta|^2}$. Ainsi, la plus petite énergie nécessaire pour créer une excitation est $E_k = |\Delta|$. Cela justifie l'interprétation de gap supraconducteur $|\Delta|$, comme l'énergie de liaison de la paire de Cooper qu'il faut dépasser pour briser la paire

Chapitre I : La supraconductivité

I – 5. 3. a. L'équation de la bande interdite

En minimisant les trois premiers termes de l'Hamiltonien de l'équation I - 26 par rapport à $|\Delta|$, on obtient l'équation du gap supraconducteur à $T = 0$,

$$\frac{\tilde{V}}{2} \sum_{k \in D} \frac{1}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} = 1 \quad (1 - 27)$$

A la limite du raisonnable on peut supposer que la densité d'états électroniques est constante dans la fenêtre de Debye, puisque $\hbar\omega_D$ est très petite ($\sim 10 - 100 \text{ meV}$) par rapport à l'échelle de grandeurs des énergies électroniques (énergie de Fermi $E_F \sim 1 - 10 \text{ eV}$). Ainsi, l'équation I - 27 peut être mise sous forme infinitésimale comme suit,

$$\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} d\xi = \frac{1}{N_F \tilde{V}} \Rightarrow \Delta(0) = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh(1/(N_F \tilde{V}))} \quad (I - 28)$$

Ceci est le résultat BCS pour le gap supraconducteur à $T = 0$. Dans de nombreux supraconducteurs élémentaires, le couplage électron-phonon est faible, c'est-à-dire que $\lambda = N_F \tilde{V} \ll 1$. Dans ce cas $\Delta(0) \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda}$.

Pour trouver la valeur de Δ à des températures non nulles, nous devons revenir à l'hamiltonien complet, en introduisant les excitations de Bogoliubov. A l'aide de la transformation de Bogoliubov et des relations d'anti commutation fermionique,

$$\{\hat{\alpha}_{k,\sigma}, \hat{\alpha}_{k',\sigma'}\} = \delta_{k-k'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (I - 29)$$

L'équation I - 20, de la bande interdite, devient

$$\Delta = \tilde{V} \sum_{k \in D} [(u_k v_k - u_k v_k) (\langle \hat{\alpha}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{\alpha}_{k,\uparrow} \rangle + \langle \hat{\alpha}_{-k,\downarrow}^\dagger \hat{\alpha}_{-k,\downarrow} \rangle)] \quad (I - 30)$$

Chapitre I : La supraconductivité

Avec, $n_{k,\uparrow} = \langle \hat{\alpha}_{k,\uparrow} \hat{\alpha}_{k,\uparrow}^\dagger \rangle$ et $n_{-k,\downarrow} = \langle \hat{\alpha}_{-k,\downarrow} \hat{\alpha}_{-k,\downarrow}^\dagger \rangle$ représentent les nombres de paires de Cooper brisées avec les nombres quantiques correspondants. Ceux-ci sont déterminés par la distribution de Fermi-Dirac,

$$n_{k,\uparrow} = n_{-k,\downarrow} = \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \quad (\text{I} - 31)$$

Avec $\beta = 1/(K_B T)$. En introduisant ceci dans l'équation I - 30 on obtient l'équation du gap supraconducteur dépendant de T,

$$\tilde{V} \sum_{k \in D} \frac{1}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \tanh\left(\frac{\beta \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}}{2}\right) = 1 \quad (\text{I} - 32)$$

On peut obtenir $\Delta(T)$, par intégration numérique. Un tel résultat est illustré sur la figure I.13 (b). La figure montre que $\Delta(T) \sim \Delta(0)$ jusqu'à $T = 0,5T_c$ et diminue plus rapidement pour des T plus élevées, jusqu'à ce qu'il devienne nul, à $T = T_c$. La figure I.13 (a) montre la conservation du nombre d'états entre l'état supraconducteur (côté gauche) et l'état normal (côté droit), c'est à dire $N_s dE = N_F d\xi$, ou N_F est le DOS de l'état normal au niveau de Fermi et N_s est le DOS de l'état supraconducteur.

La relation entre les deux densités d'état est,

$$N_s(E) = N_F \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (\text{I} - 33)$$

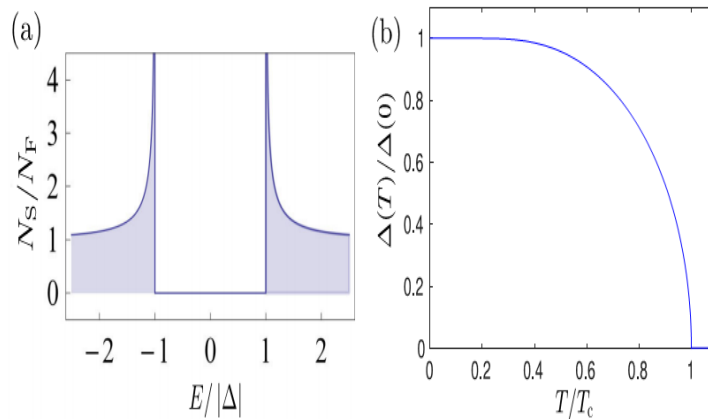


Figure I.13 : Résultats de la théorie BCS. **(a)** La densité d'états dans l'état supraconducteur, N_s , montrant l'ouverture du gap pour $-\Delta \leq E \leq +\Delta$, et la divergence à $\pm\Delta$. **(b)** L'évolution du gap supraconducteur en fonction de la température $\Delta(T)$, obtenue à partir de la solution numérique de l'équation du gap.

Chapitre I : La supraconductivité

I – 5. 3. b. La température critique

A la limite $\Delta \rightarrow 0$, quand $T \rightarrow T_c$, l'équation I – 32 devient sous sa forme infinitésimale,

$$N_F \tilde{V} \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{\tanh\left(\frac{\xi}{2K_B T_c}\right)}{\xi} = 1 \quad (\text{I} - 34)$$

Avec $\Delta(0)/(\hbar\omega_D) \ll 1$, la solution approximative [51] est,

$$K_B T_c \simeq 1.13 \hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \quad (\text{I} - 35)$$

En combinant les équations I - 28 et I - 35, nous obtenons dans la limite de couplage faible.

$$\frac{2\Delta(0)}{K_B T_c} \simeq 3.53 \quad (\text{I} - 36)$$

I – 5. 3. c. Le champ magnétique critique

Le champ magnétique critique peut-être directement calculé à partir de la bande interdite. Puisque l'effet Meissner détruit la supraconductivité, l'énergie du champ appliqué doit correspondre à la différence d'énergie entre l'état supraconducteur BCS et l'état normal. Comme première approximation, lorsque $\Delta/(\hbar\omega_D) \ll 1$, cette différence d'énergie peut être estimée à partir du DOS supraconducteur, illustré à la figure I.13 (a). Dans l'état supraconducteur, $N_F \Delta$ électrons se condensent, chacun passant à un état d'énergie $-\Delta/2$ en dessous de l'énergie de l'état normal. Par conséquent, la différence d'énergie entre l'état BCS et l'état normal est d'environ.

$$E_{BCS} - E_N \approx -\frac{1}{2} N_F \Delta^2 \quad (\text{I} - 37)$$

La densité d'énergie du champ magnétique agissant sur un matériau est $H^2/8\pi$. Ainsi, la supraconductivité est détruite par le champ lorsque,

$$H_c^2/(8\pi) = \frac{1}{2} N(0) \Delta^2 \Rightarrow H_c(T) = \sqrt{4\pi N_F} \Delta(T) \quad (\text{I} - 38)$$

Chapitre I : La supraconductivité

L'équation I - 38, montre clairement que le champ critique dépend complètement du gap dans la théorie BCS. L'extension de la théorie BCS pour inclure un couplage électron-phonon réaliste (c'est à dire sans la fenêtre de Debye simplifiée et de l'interaction de Coulomb), est appelée théorie de Migdal-Eliashberg.

I – 5. 4. La théorie de Migdal-Eliashberg

Le but de la théorie de Migdal-Eliashberg est de décrire l'état supraconducteur d'une manière plus réaliste que la théorie BCS [52,53]. Dans la théorie BCS, l'interaction électron phonon e-ph est instantanée et limitée aux phonons acoustiques. La théorie d'Eliashberg offre une description de l'interaction e-ph, avec des effets retardés dans les états électroniques sous l'influence de l'interaction avec les phonons. De plus, les interactions coulombiennes entre les électrons sont prises en compte. L'Hamiltonien de système, selon cette théorie, décrivant le couplage électron-phonon au premier ordre est le suivant,

$$\hat{H} = \sum_{ki} \varepsilon_{ik} \hat{c}_{ik}^\dagger \hat{c}_{ik} + \sum_{qv} \hbar \omega_{qv} \left(\hat{a}_{qv}^\dagger \hat{a}_{qv} + \frac{1}{2} \right) + N_p^{-\frac{1}{2}} \sum_{Kqijv} g_{k,k+q,ij}^v \hat{c}_{jk+q}^\dagger \hat{c}_{ik} (\hat{a}_{-qv}^\dagger + \hat{a}_{qv}) \quad (\text{I} - 39)$$

Ou i, j sont les indices des bandes électroniques, v sont les indices des bandes des phonons, N_p est le nombre des mailles primitives et $g_{k,k+q,ij}^v$ sont les éléments de la matrice de couplage e-ph.

Migdal a fourni les fondements de la théorie, sous la forme du théorème de Migdal, alors qu'Eliashberg a dérivé les équations centrales de la théorie.

I – 5. 4. a. La formulation des spinners de Nambu

La théorie de Migdal-Eliashberg est une théorie statistique des champs, nous utiliserons donc les concepts d'opérateurs de champ, de propagateurs et de diagrammes de Feynman [54]. L'hamiltonien de couplage électron-phonon de l'équation I - 39, peut-être reformulé en termes de spinners de Nambu à deux composants. Les opérateurs de champ d'électrons décrits par la formulation de Nambu sont,

$$\hat{\psi}_k = \begin{pmatrix} \hat{c}_{k\uparrow} \\ \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}; \quad \hat{\psi}_k^\dagger = (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}) \quad (\text{I} - 40)$$

Tandis que les opérateurs de champ des phonons, $\hat{a}_{qv}$ et $\hat{a}_{qv}^\dagger$, restent inchangés, et leur combinaison peut être écrite comme $\hat{\phi}_{qv} = (\hat{a}_{qv} + \hat{a}_{qv}^\dagger)$. Avec cette notation, l'Hamiltonien de couplage e-ph introduit dans l'équation I - 39 devient,

Chapitre I : La supraconductivité

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_k \varepsilon_k \psi_k^\dagger \hat{\tau}_3 \hat{\psi}_k + \sum_{qv} \hbar \omega_{qv} \left(\hat{a}_{qv}^\dagger \hat{a}_{qv} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{kqv} g_{k,k+q}^v \psi_{k+q}^\dagger \hat{\tau}_3 \hat{\psi}_k \hat{\phi}_{qv} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \langle k_3 k_4 | V_C | k_1 k_2 \rangle (\psi_{k_3}^\dagger \hat{\tau}_3 \hat{\psi}_{k_1}) (\psi_{k_4}^\dagger \hat{\tau}_3 \hat{\psi}_{k_2}) \end{aligned} \quad (I-41)$$

Le dernier terme décrit l'interaction coulombienne, V_C étant le potentiel de Coulomb. L'invariance par translation impose que $k_1 + k_2 - k_3 - k_4 = nG$, où $n \in \mathbb{Z}$ et G est un vecteur de réseau réciproque. Nous avons utilisé ici, les matrices de Pauli (y compris la matrice identité), généralement notées $\hat{\tau}_i$ dans l'espace de Nambu,

$$\hat{\tau}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\tau}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\tau}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\tau}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (I-42)$$

Dans le formalisme de Nambu, les fonctions de Green des électrons et des phonons, sont respectivement [52]

$$\hat{G}(k, \tau) = -\langle \hat{\tau} \{ \hat{\psi}_k(\tau) \hat{\psi}_k^\dagger(0) \} \rangle \quad ; \quad \hat{D}_v(q, \tau) = -\langle \hat{\tau} \{ \hat{\phi}_{qv}(\tau) \hat{\phi}_{qv}^\dagger(0) \} \rangle \quad (I-43)$$

La fonction de Green de l'électron est une matrice 2×2 . Les éléments diagonaux sont les fonctions conventionnelles de Green, tandis que les éléments non diagonaux décrivent l'appariement. Les deux fonctions de Green peuvent être développées en séries de Fourier,

$$\begin{cases} \hat{G}(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_n \tau} \hat{G}(k, i\omega_n) \\ \hat{D}(q, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\tilde{\omega}_n \tau} \hat{D}_v(q, i\tilde{\omega}_n) \end{cases} \quad (I-44)$$

Où $i\omega_n = i(2n+1)\pi/\beta$ sont les fréquences fermioniques de Matsubara et $i\tilde{\omega}_n = i2n\pi/\beta$ sont les fréquences bosoniques de Matsubara, avec n entier.

I – 5. 4. b. Le théorème de Migdal

Le point de départ de la théorie d'Eliashberg est la sommation de Dyson de l'interaction électron-phonon, représentée par un diagramme de Feynman sur la figure I.14 (a). Cela inclut également les corrections de sommets, comme celle illustrée à la figure I.14 (b).

Chapitre I : La supraconductivité

Cependant, le théorème de Migdal considère que la correction du sommet est plus petite que les termes principaux de la sommation de Dyson par un facteur $\omega_{ph}/E_F \sim \sqrt{m_e/M} \ll 1$, où m_e et M sont respectivement les masses électronique et nucléaire [55]. Les figures I.14 (c) et (d) donnent une image intuitive du théorème de Migdal.

Elles représentent la diffusion entre les états électroniques, où la ligne continue indique la surface de Fermi, et les flèches les vecteurs de diffusion. La figure I.14 (c) correspond à l'échange de phonons de second ordre présenté dans la figure I.14 (a). La différence d'énergie entre deux états, ϵ_{12} et ϵ_{23} , est faible car tous les états, de 1 à 3, sont très proches de la surface de Fermi. Ces différences d'énergie apparaissent dans le dénominateur de l'énergie propre due à la correction du sommet $\hat{\Sigma}_\Gamma$, et donc cette contribution est importante, c'est pourquoi tous les ordres sont inclus dans la somme de Dyson de l'interaction e-ph. La figure I.14 (d) illustre la diffusion du diagramme de Feynman de la figure I.14 (a). Ici, ϵ_{14} est généralement grand, puisque l'état 4 n'est pas proche du niveau de Fermi contrairement aux autres états, ce qui conduit à une très faible contribution à $\hat{\Sigma}_\Gamma$.

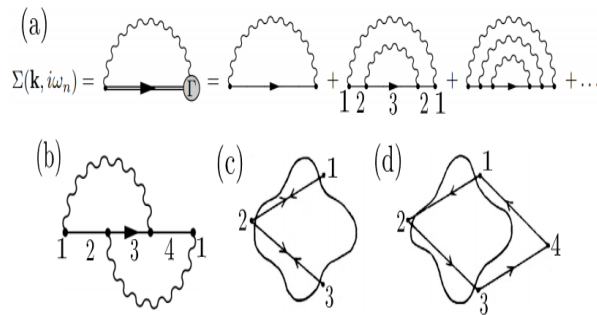


Figure I.14 : Diagrammes de Feynman liés à la théorie de Migdal-Eliashberg.

(a) L'énergie propre de l'électron sous l'influence de l'interaction électron-phonon. Le diagramme de gauche est une représentation schématique de ce système où la ligne horizontale épaisse est le propagateur interactif des électrons, la ligne ondulée le propagateur interactif des phonons et Γ le sommet. A droite, la série de Dyson de ce diagramme est montrée avec des ordres d'échange de phonons de plus en plus élevés.

(b) Correction de sommet de premier ordre qui, selon le théorème de Migdal, est négligeable dans la plupart des systèmes.

(c) Surface de Fermi avec échange de phonons de second ordre représenté en (a).

(d) Surface de Fermi correspondant à la correction de sommet décrite en (b)[52].

Chapitre I : La supraconductivité

Le théorème de Migdal n'est pas appliqué nécessairement dans deux cas, à savoir,

1. Quand l'un des phonons a un petit $|q|$
2. Lorsque la surface de Fermi a une topologie 1D

Nous pouvons constater ceci visuellement : dans le premier cas, disons que $|q_{23}| \sim 0$, alors le parallélogramme décrivant la diffusion dans la figure I.14 (d) devient allongé et mince, de sorte que l'état 4 se trouve près de l'état 1. Ainsi, toutes les différences d'énergie sont petites, et $\hat{\Sigma}_\Gamma$ est grand, de sorte que le théorème de Migdal ne s'applique pas dans ce cas. Dans le deuxième cas, la surface de Fermi est constituée de plans parallèles ($K_x = \pm K_F$). Lorsque le parallélogramme a deux côtés parallèles à ces plans, les états 2 et 3 auront le même K_x , donc la même énergie, et de même pour les états 1 et 4. Pour les topologies 2D, par contre, le théorème de Migdal est très bien vérifié.

Ainsi, grâce au théorème de Migdal, le sommet de la figure I.14 (a) peut être défini comme le sommet nu (sans interaction) avec une très bonne approximation, en d'autres termes, le diagramme de la figure I.14 (b) n'est pas pris en compte dans la sommation de Dyson. L'énergie électronique propre qui découle de la figure I.14 (a) dans le cadre de l'approximation de Migdal est la suivante [52],

$$\hat{\Sigma}(k, i\omega_n) = -T \sum_{qn'\nu} \hat{\tau}_3 \hat{G}(k+q, i\omega_{n'}) \hat{\tau}_3 [|g^\nu(q)|^2 D_\nu(q, i\omega_n - i\omega_{n'}) + V_C(k, k+q)] \quad (\text{I} - 45)$$

Où $D_\nu(\mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_{n'})$ est la fonction de Green des phonons en interaction.

$$D_\nu(\mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_{n'}) = \frac{2\omega_{qv}}{(\omega_n - \omega_{n'})^2 + \omega_{qv}^2} \quad (\text{I} - 46)$$

I – 5. 4. c. Les équations d'Eliashberg

Comme a été indiqué dans la section précédente, la fonction de Green d'interaction des électrons, peut être déterminée au moyen de l'équation de Dyson,

$$\hat{G}^{-1}(k, i\omega_n) = \hat{G}_0^{-1}(k, i\omega_n) - \hat{\Sigma}(k, i\omega_n) \quad (\text{I} - 47)$$

Où $\hat{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n)$ est la fonction de Green de l'électron sans interaction,

$$\hat{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) = [i\omega_n \hat{\tau}_0 - \varepsilon_k \hat{\tau}_3] \quad (\text{I} - 48)$$

Chapitre I : La supraconductivité

Par l'application du théorème de Migdal, les contributions des sommets dans l'énergie électronique propre $\hat{\Sigma}$ peuvent être négligées. Dans ce cas, nous pouvons utiliser l'équation I - 45, qui peut être reformulée dans une forme générale,

$$\hat{\Sigma}(k, i\omega_n) = i\omega_n[1 - Z(k, i\omega_n)]\hat{t}_0 + \chi(k, i\omega_n)\hat{t}_3 + \phi(k, i\omega_n)\hat{t}_1 + \bar{\phi}(k, i\omega_n)\hat{t}_2, \quad (\text{I} - 49)$$

Où Z, χ, ϕ et $\bar{\phi}$ sont des fonctions indépendantes et arbitraires. En combinant les équations. I - 46, I - 47 et I - 48 on obtient :

$$\hat{G}^{-1}(k, i\omega_n) = i\omega_n Z \hat{t}_0 - (\varepsilon_k + \chi)\hat{t}_3 - \phi \hat{t}_1 - \bar{\phi} \hat{t}_2 \quad (\text{I} - 50)$$

En inversant, on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{G}(k, i\omega_n) &= \frac{1}{\det \hat{G}^{-1}} [i\omega_n Z \hat{t}_0 + (\varepsilon_k + \chi)\hat{t}_3 + \phi \hat{t}_1 + \bar{\phi} \hat{t}_2] \\ &= \frac{1}{\det \hat{G}^{-1}} \begin{pmatrix} i\omega_n Z + (\varepsilon_k + \chi) & \phi - i\bar{\phi} \\ \phi - i\bar{\phi} & i\omega_n Z - (\varepsilon_k + \chi) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{I} - 51)$$

Avec, $\det \hat{G}^{-1} = (i\omega_n Z)^2 - (\varepsilon_k + \chi)^2 - \phi^2 - \bar{\phi}^2$

Les pôles de la matrice de la fonction de Green - qui sont les énergies d'excitation des quasi-particules - sont de manière que $\det \hat{G}^{-1} = 0$, ce qui donne :

$$E_k = \frac{1}{Z} \sqrt{(\varepsilon_k + \chi)^2 + \phi^2 + \bar{\phi}^2} \quad (\text{I} - 52)$$

En définissant le gap par, $\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) = (\phi - i\bar{\phi})/Z$, on obtient :

$$E_k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_k + \chi)^2}{Z^2} + |\Delta|^2} \quad (\text{I} - 53)$$

Cela correspond au spectre de Bogoliubov, introduit aux sections précédentes avec des contributions supplémentaires χ et Z . Les fonctions de Green diagonales, avec $\bar{\phi} = 0$, correspondent à l'état normal. La fonction χ décale les énergies électroniques, tandis que Z est une fonction de renormalisation, plus précisément elle introduit une renormalisation de la masse de l'électron, d'où le nom de fonction de renormalisation de la masse. Cela peut être

Chapitre I : La supraconductivité

compris comme si les phonons ralentissent l'électron. En première approximation, la vitesse de Fermi est renormalisée par la constante de couplage e-ph moyenne λ de sorte que $v_F^* = v_F/(1 + \lambda)$ [56]. Cela peut être décrit comme une variation de la masse de l'électron, $m_e^* = m_e/(1 + \lambda)$.

Afin de caractériser complètement le spectre des quasiparticules, un moyen pour calculer Δ et Z doit être fourni. Nous utilisons les équations d'Eliashberg anisotropes [57,58]. Par "anisotrope" nous entendons dire que la dépendance spatiale (dans l'espace réciproque $\mathbf{k}$) des fonctions Δ et Z est entièrement prise en compte. Les équations anisotropes d'Eliashberg qui en résultent sont les deux équations couplées suivantes :

$$Z(k, i\omega_n) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_{k'n'} \frac{\delta(\varepsilon_{k'})}{N_F} \lambda(kk', i\omega_n - i\omega_{n'}) \times \frac{\omega_{n'}}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta^2(k', i\omega_{n'})}} \quad (\text{I} - 54)$$

$$\Delta((k, i\omega_n)Z(k, i\omega_n) = \pi T \sum_{k'n'} \frac{\delta(\varepsilon_{k'})}{N_F} [\lambda(kk', i\omega_n - i\omega_{n'}) - N_F V_C(k, k')] \times \frac{\Delta((k', i\omega_{n'})}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta^2(k', i\omega_{n'})}} \quad (\text{I} - 55)$$

Ici, la constante de couplage e-ph anisotrope est,

$$\lambda(kk', i\omega_n - i\omega_{n'}) = \int_0^\infty d\omega \alpha^2 F(kk', \omega) \frac{2\omega}{(\omega_n - \omega_{n'})^2 + \omega^2} \quad (\text{I} - 56)$$

Où l'on distingue clairement la fonction de Green des phonons (Eq. [I.46](#)), $\alpha^2 F(\mathbf{k}\mathbf{k}', \omega)$ est la fonction d'Eliashberg anisotrope définie comme suit :

$$\alpha^2 F(kk', \omega) = N_F \sum_v |g_{kk'}^v|^2 \delta(\omega - \omega_{qv}) \quad (\text{I} - 57)$$

Où $q = k' - k$, $g_{kk'}^v$ et ω_{qv} sont les éléments de la matrice de diffusion e-ph et les fréquences des phonons, respectivement. Cette fonction peut être considérée comme le DOS des phonons renormalisé par le couplage e-ph. La fonction χ n'apparaît pas dans les équations d'Eliashberg dans le cadre de l'approximation selon laquelle le DOS électronique est constant au voisinage du niveau de Fermi, ce qui donne $\chi \equiv 0$. Dans le cas plus général, deux équations complémentaires de χ doivent être prises en compte [53]. Les équations d'Eliashberg doivent être résolues de manière auto-récurrente. En outre, la solution donne $\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n)$ et $Z(\mathbf{k}, i\omega_n)$.

Chapitre I : La supraconductivité

Dans les sections suivantes nous allons déterminer, le potentiel de répulsion coulombienne et la température critique, dans le cadre de la théorie d'Eliashberg.

I – 5. 4. d. Le potentiel de la répulsion coulombienne

La répulsion de Coulomb $V_C(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ dans l'équation I - 55 est difficile à évaluer. Dans sa forme complète, $V_C(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \mathbf{k}', -\mathbf{k}' | W | \mathbf{k}, -\mathbf{k} \rangle$, où W est l'interaction coulombienne écrantée. L'interaction e-ph agit sur une longue échelle de temps, donc à basses fréquences ω_{ph} . Ceci peut être identifié par une large gamme de fréquences des phonons du système, $\omega_{ph,max}$. En revanche, l'interaction électron-électron se produit sur une échelle d'énergie beaucoup plus grande, celle de l'énergie de Fermi E_F . Elle est généralement deux fois plus grande que $\hbar\omega_{ph}$. Ainsi, $V_C(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ne peut être traité avec la même fréquence de coupure de Matsubara que l'interaction e-ph.

Une solution est proposée par Morel et Anderson [59]. On effectue d'abord une double moyenne de surface de Fermi de la répulsion de Coulomb $\mu = \langle \langle V_C(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle \rangle_{k'_F} \rangle_{k_F}$, définie comme $\langle \dots \rangle_{k_E} = \frac{1}{N_F} \sum_k \delta(\epsilon_F)(\dots)$. Pour tenir compte de la différence entre les deux échelles de temps, μ est renormalisé comme suit :

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \log \left(\frac{E_F}{\hbar\omega_{ph}} \right)} \quad (\text{I} - 58)$$

μ^* est appelé le pseudopotentiel de Morel-Anderson. On a constaté de manière empirique, que les valeurs de μ^* sont plutôt uniformes pour différents matériaux. Pour les métaux élémentaires, les valeurs se situent dans la plage 0.1-0.13, les valeurs les plus faibles étant généralement observées pour les métaux simples et les plus élevées pour les métaux de transition [56]. Pour les composés supraconducteurs plus complexes, la valeur de μ^* se situe dans la gamme 0.1- 0.25.

Chapitre I : La supraconductivité

I – 5. 4. e. La température critique dans le cadre de l'approximation isotropique

On utilise souvent des solutions isotropiques aux équations d'Eliashberg, qui ignorent complètement la dépendance en k et k' . Dans ce cas, la fonction isotrope d'Eliashberg est obtenue à partir de,

$$\alpha^2 F(\omega) = \langle \langle \alpha^2 F(kk', \omega) \rangle_{k'F} \rangle_{kF} \quad (\text{I} - 59)$$

D'après I - 56, la fonction de couplage e-ph isotrope est le premier moment inverse de la fonction d'Eliashberg isotrope,

$$\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega d\omega' \omega'^{-1} \alpha^2 F(\omega') \quad (\text{I} - 60)$$

La constante de couplage électron-phonon est $\lambda_{tot} = \lambda(\omega_{max})$, où ω_{max} représente la fréquence maximale des phonons.

Comme solution isotropique aux équations d'Eliashberg, McMillan a dérivé une formule pour la T_C valable jusqu'à $\lambda_{tot} \sim 1,5$ [60]. Cette formule a été affinée plus tard par Allen et Dynes [61], pour obtenir la formule McMillan-Allen-Dynes suivante :

$$T_C = \frac{\hbar \omega_{log}}{1.2 K_B} \exp \left(- \frac{1.04(1 + \lambda_{tot})}{\lambda_{tot} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{tot})} \right) \quad (\text{I} - 61)$$

Où,

$$\omega_{log} = \exp \left(\frac{2}{\lambda_{tot}} \int_0^\infty d\omega \omega^{-1} \ln(\omega) \alpha^2 F(\omega) \right) \quad (\text{I} - 62)$$

I – 5. 5. Théorie des premiers principes

Des calculs de premiers principes partant des lois fondamentales de la mécanique quantique sont utilisés dans le cas de la supraconductivité basée sur le couplage électron-phonon. Plusieurs matériaux ont été étudiés dans ce cadre, avec deux techniques principales. La première approche est la théorie d'Eliashberg anisotrope, combinée aux calculs de premiers principes du couplage électron-phonon. La deuxième approche est appelée théorie de la fonctionnelle de la densité pour les supraconducteurs (SCDFT), telle que développée par Gross et ses collègues [62-63].

Chapitre I : La supraconductivité

À partir des premiers principes, une approche différente pour traiter la supraconductivité basée sur le couplage e-ph a été élaborée par Gross et ses collègues, et a été appelée DFT pour les supraconducteurs (SCDFT). Le point de départ est une extension des théorèmes de Hohenberg-Kohn utilisés dans la DFT, pour inclure trois densités au lieu d'une seule à savoir, (i) la densité électronique habituelle n , (ii) la matrice de densité nucléaire et (iii) la densité électronique supraconductrice $\chi(r, r') = \langle \hat{\psi}_{\uparrow}(r) \hat{\psi}_{\downarrow}(r') \rangle$. Tout comme dans la DFT, en SCDFT le système d'interaction est en rapport avec les équations effectives de Kohn-Sham, qui prennent la forme des équations de Bogoliubov-de Gennes. Le principal avantage de la SCDFT est que l'interaction e-ph et la répulsion de Coulomb sont traitées de la même manière, ce qui élimine le besoin d'un paramètre ajustable μ^* comme dans la théorie d'Eliashberg. Cependant, les progrès récents dans le développement de la théorie anisotrope d'Eliashberg commencent également à permettre des calculs ab initio de $V_C(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ basé sur l'approximation de la phase aléatoire [64].

I – 6. Conclusion

Malgré qu'il se soit passé un siècle après sa découverte et que de nombreux supraconducteurs ont été découverts, la supraconductivité est encore loin d'être pleinement comprise, et loin d'être appliquée à son plein potentiel. La recherche de supraconducteurs à température ambiante reste d'actualité. L'exploitation du caractère quantique et la recherche de nouveaux dispositifs électroniques misent à mettre en œuvre les propriétés exceptionnelles de supraconducteurs à l'échelle microscopique, afin que des applications spectaculaires voient le jour. Ces applications sont à titre d'exemples seulement :

- réalisation de bobines supraconductrices pour générer de forts champs magnétiques, utilisées dans les IRM ou les accélérateurs de particules.
- la lévitation par expulsion du champ magnétique (effet Meissner) pour des trains à lévitation magnétique.
- le SQUID, composé d'une ou deux jonctions Josephson, permet de détecter des champs magnétiques extrêmement faibles.
- le Stockage d'Energie Magnétique Supraconductrice (SMES) dans des bobines supraconductrices.

Chapitre I : La supraconductivité

- des filtres électroniques extrêmement fins en fréquence pour séparer les bandes passantes dans les antennes-relais des téléphones portables, réalisés avec des jonctions Josephson.
- des bits quantiques (qubit), brique élémentaire d'un ordinateur quantique, réalisés avec des jonctions Josephson, et qui constituent aujourd'hui la technologie utilisée dans les systèmes de calcul quantique (projet D-Wave par exemple).

Chapitre I : La supraconductivité

References

- [1] D. van Delft and P. Kes, "The discovery of superconductivity", Physics Today, (2010).
- [2] S. Lundquist, "Physics 1901-1921", World Scientific, (1998).
- [3] W.Meissner and R.Ochsenfeld, " Ein neuer effect bei eintritt der supraleitfähigkeit", Natur swiss chaften, Vol.21(44), p787-788, (1933).
- [4] C.J Gorter and E.A Lynton "Progress in low temperature physics", physics Today, Vol.8 (11), p 20, (1955).
- [5] F. London and H. London. Proc. Roy. Soc. London., Vol.149 (866), pp71-88, (1935).
- [6] J. Bardeen, L.N. Cooper and J. R. Schrieffer, " Theory of Superconductivity", Phys. Rev, Vol 108, p1175, (1957).
- [7] B. D. Josephson, " The discovery of tunnelling supercurrents", Reviews of Modern Physics, Vol 46 (2), p 251-253, (1974).
- [8] J. R. Gavaler, "Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K," Appl. Phys. Lett. 23, p. 480–482, (1973).
- [9] J. G. Bednorz, K. A. Müller, «Possible high Tc superconductivity in the Ba–La–Cu–O system", Zeitschriftfür Physik B Condensed Matter, Vol. 64 (2), p189-193, (1986).
- [10] M. K.Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng,"Superconductivity at 93 K in anew Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", Phys. Rev. Lett, V.58, p.908, (1987).
- [11] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y.Y. Xue, "Superconductivity above 150 K in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} at high pressures", Nature, Vol.365(6444), p323, (1993).
- [12] N.W. Ashcroft, Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? Phys. Rev. Lett. 21, 1748-1749 (1968).
- [13] N.W Ashcroft, Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? Phys. Rev. Lett. 92, 187002 (2004).
- [14] V.V Struzhkin, "Superconductivity in compressed hydrogen-rich materials: Pressing on hydrogen", PhysicaC: Superconductivity and its Applications, (2015).
- [15] R. J. Hemley, M. Ahart, H. Liu, M.S. Somaya zulu, "Road to room-temperature superconductivity: T_C above 260 °K in lanthanum super hydride under pressure",arXiv: 1906.03462v1 [cond-mat.supr-con] (2019).
- [16] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, X. Wang, N. Meyers, K. V. Lawler, E. Zurek, A. Salamat, R. Dias, "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride", Nature, V586, p373-377, (2020).
- [17] W. D. Callister and D. G. Rethwisch," Fundamentals of Materials Science and Engineering An Integrated Approach"3rdedition, John Wiley & Sons, Inc.p750-751, (2008).
- [18] R. Wesche, "Physical Properties of High-Temperature Superconductors", John Wiley and Sons, Ltd (2015).
- [19] M. A. Omer, "Elementary Solid-State Physic" (SuperconductivityCh.10) Addison-Wesley, (1974).
- [20] M. A. Ali, "Preparation and studying of radiation effect onBi_{2-x}Pb_xSr₂Ca_{n-1}Cu_{n-y}Ni_yO_{2n+4+σ} high temperature superconductor", M.Sc. thesis, University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), (2018).
- [21] E.-W. Scheidt, M. Herzinger, A. Fischer, D. Schmitz, J. Reiners,F. Mayr, F. Loder,

Chapitre I : La supraconductivité

- M.Baenitz, and W. Scherer, On the nature of superconductivity in the anisotropic dichalcogenide $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$, J.Phys. Condens. Matter 27, 155701 (2015).
- [22] J. F. Annett, Superconductivity, Super fluids, and Condensates, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, vol 5,(2004).
- [23] E. Maxwell, Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury, Phys.Rev. 78, 477 (1950).
- [24] H. Fröhlich, Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- [25] B.S. Deaver and W. M. Fairbank, Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cylinders, Phys. Rev. Lett. 7, 43 (1961).
- [26] C. Dong, J. K. Liang, G. C. Che, S. S. Xie, Z. X. Zhao, Q. S. Yang, ... and G. R. Liu, "Superconductivity and crystal structure in the La-Ba-Cu-O system", Physical Review B, Vol.37(10), p5182, (1988).
- [27] H.P. Myers, "Introductory to Solid State physics"(Superconductivity Ch.13), Taylor and Francis, (1990).
- [28] A.C. Rose-Innes and E.M. Rhoderick, «Introduction to Superconductivity», Pergamon Press, New York, (1980).
- [29] A. Khoryushin, «Improvement of current-carrying capabilities of high-temperature superconducting thin films and heterostructures», Ph.D. thesis, p8, (2011).
- [30] H.M.J. Haider, and K.A. Jasim, " Comparison of the methods of solid state reaction and sol-gel in the preparation of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$ superconducting compound", Journal of Physics: Conference Series, Vol 1234(1),p 12027 (2019).
- [31] S. A. Wolf and V. Z. Kresin, " A Unified Approach to the Description of High-T_c Oxides: Major Normal and Superconducting Parameters", pp447--450, Advances in Superconductivity II, (1990).
- [32] S. H. Mahdi, "Synthesis and Study Structural, Electrical and Mechanical Properties of Composite Superconductor», Ph.D. thesis, University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), (2015).
- [33] S. Acharya, " Studies on Superconductor Nano Composite of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8/\text{BiFeO}_3$ ", (Doctoral dissertation), National Institute of Technology Rourkela, Odisha, (2012).
- [34] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, «Phenomenological theory", JETP (USSR), Vol.20, p1064, (1950).
- [35] M. Leroux, « Supraconductivité, Onde de Densité de Charge et Phonons Mous dans le cas des dichalogénures 2H-NbSe_2 et 2H-NbS_2 , ainsi que du composé intermétallique $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2012).
- [36] A. B Pippard, Proc. Roy. Soc., London, A 203, 210, (1950).
- [37] A. B Pippard, Reports on Progress in Physics, 23, 190 et 223, (1960).
- [38] D. Chategnier, « Etude de la texture cristallographique de céramiques et de couches minces supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en relation avec les propriétés physiques », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble, (1994).
- [39] R. Chauhan, H.S. Singh and R.S. Shekhawat, The formulation between penetration depth and critical temperature of superconductors by thermal physic and electromagnetic theory, International Journal of Advanced Research IJAR, Int. J. Adv. Res. 4(10), 134-137, (2016).
- [40] P.G. de Gennes. Superconductivity of Metals and Alloys. Perseus Books Group, p 292. ISBN 0738201014, (1999).
- [41] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity. 2nd edition. Dover Publications, p.480

Chapitre I : La supraconductivité

- (Dover Books on Physics). ISBN 0486435032, (2004).
- [42] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics, 2nd ed., p. 478, Pergamon, Oxford, (1969).
 - [43] F. London and H. London. The Electromagnetic Equations of the superconductor. Proceeding of the Royal Society of London, series A, vol. 149, p. 71-88, (1935).
 - [44] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, Dover Publications, (2004).
 - [45] A. A. Abrikosov, On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group, Soviet Physics JETP 5, 1174, (1957).
 - [46] A. A. Abrikosov, Type-II superconductors and the vortex lattice, Nobel Lecture, (2003).
 - [47] A. A. Abrikosov, Fundamentals of the Theory of Metals, North Holland (Amsterdam), (1988).
 - [48] C. Di Giorgio, D. D'Agostino, A. M. Cucolo, M. Iavarone, A. Scarfato, G. Karapetrov, S. A. Moore, M. Polichetti, D. Mancusi, S. Pace, V. Novosad, V. Yefremenko, and F. Bobba, Superconducting Vortex-Antivortex Pairs: Nucleation and Confinement in Magnetically Coupled Superconductor-Ferromagnet Hybrids, InTech, (2017).
 - [49] D. van Delft and P. Kes, "The discovery of superconductivity," Physics Today, vol. 63, no. 9, p. 38, (2010).
 - [50] J.-X. Zhu, Bogoliubov-de Gennes Method and Its Applications, Springer, (2016).
 - [51] K. Fossheim and A. Sudbø, Superconductivity: Physics and Applications, John Wiley & Sons, (2004).
 - [52] P. B. Allen and B. Mitrović, Theory of Superconducting T_c , Academic Press, Vol 37 of Solid-State Physics, p. 1-92, (1983).
 - [53] G. Umrigar, Eliashberg theory. In the lecture notes of the autumn school on "Emergent phenomena in correlated matter", Schriften des Forschungszentrums Jülich, (2013).
 - [54] A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems, Dover Publications, (2003).
 - [55] A. Migdal, Interaction between Electrons and Lattice Vibrations in a Normal Metal, JETP 34, 996, (1958).
 - [56] G. Grimvall, The electron-phonon interaction, North Holland Publishing Co. (Amsterdam), (1981).
 - [57] G. M. Eliashberg, Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor, JETP 11, 696, (1960).
 - [58] G. M. Eliashberg, Temperature Green's Function for Electrons in a Superconductor, JETP 12, 1000, (1961).
 - [59] P. Morel and P. W. Anderson, Calculation of the Superconducting State Parameters with Retarded Electron-Phonon Interaction, Phys. Rev. 125, 1263, (1962).
 - [60] W. L. McMillan, Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors, Phys. Rev. 167, 331, (1968).
 - [61] P. B. Allen and R. C. Dynes, Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, Phys. Rev. B 12, 905 (1975).
 - [62] L. N. Oliveira, E. K. U. Gross, and W. Kohn, Density-Functional Theory for Superconductors, Phys. Rev. Lett. 60, 2430, (1988).
 - [63] A. Linscheid, A. Sanna, F. Essener, and E. K. U. Gross, Ab-initio theory of superconductivity in a magnetic field. I. Spin density functional theory for superconductors and Eliashberg equations, Phys. Rev. B 92, 024505, (2015).

- [64] C. Heil, S. Poncé, H. Lambert, M. Schlipf, E. R. Margine, and F. Giustino, Origin of Superconductivity and Latent Charge Density Wave in NbS₂, Phys. Rev. Lett. 119, 087003, (2017).

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II – 1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT est l'une des approches de la mécanique quantique les plus populaires et les plus réussies de la matière. Elle est aujourd'hui régulièrement sollicitée pour calculer, par exemple, l'énergie de liaison des molécules en chimie et la structure des bandes des solides en physique. Des premières applications pertinentes pour des domaines traditionnellement considérés comme plus éloignés de la mécanique quantique, tel que la biologie et la minéralogie commencent à apparaître. D'autres découvertes assez importantes largement utilisées dans les nouvelles technologies comme la supraconductivité, les atomes au centre des impulsions laser fortes, les effets relativistes dans les éléments lourds et dans les noyaux atomiques, les liquides classiques et les propriétés magnétiques des alliages ont tous été étudiés avec la DFT. La dominance de la DFT sur ces domaines est due aux concepts scientifiques fondamentaux utilisés d'une part et d'autre part à la flexibilité de la DFT pour les mettre en œuvre en termes de programmes exploitables numériquement dans le calcul des propriétés physiques de la matière. La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité n'est pas seulement utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système composé de plusieurs atomes mais aussi pour déterminer certaines propriétés de ce système chose que nous avons exploité dans cette thèse pour prouver que certains hydrures sont supraconducteurs pour une pression et une température proche aux conditions atmosphériques. La section 2 présente ces concepts avec plus de détails.

II - 2 Fondements théoriques de la DFT

Comme toute théorie, la fonctionnelle de la densité électronique est fondée sur des bases et outils mathématiques. Elle se base aussi, sur des théorèmes de la mécanique quantique.

II - 2. 1. Outils mathématiques

II - 2. 1. a. Une fonctionnelle

Une fonctionnelle est une application qui prend une fonction en son entrée et donne un nombre à sa sortie [1]. Par exemple

$$S(f) = \int_a^b [f(x)^2 + f'(x)^2] dx \quad (\text{II} - 1)$$

Si on entre à $S(f)$ la fonction $\sin x$, elle donne le nombre $b - a$. La fonctionnelle utilisée en DFT notée $E[n(r)]$, introduit la densité électronique d'un système pour renvoyer la valeur de son énergie.

II - 2. 1. b. Calcul variationnel et équation de Lagrange

Puisque l'état fondamental d'un système est défini par le minimum de son énergie. Il est possible de déterminer ce minimum par un calcul variationnel qui minimise $E[n(r)]$, en cherchant la densité électronique qui rend l'énergie totale de système minimale.

Formulation de problème [2] : Soit la fonctionnelle

$$S[f] = \int_a^b \mathcal{L}[f(t), f'(t), t] dt \quad (\text{II} - 2)$$

Trouver la fonction $f(t)$, avec les conditions $f(a) = y_0$ et $f(b) = y_1$ pour que l'intégrale est un extremum. $\mathcal{L}$ est une fonction appelée le Lagrangien.

Démonstration : Si $f(x)$ est une fonction dont on veut trouver l'extremum et si on connaît sa valeur au point x , alors son accroissement quand on se déplace au point $x + \epsilon$ est donné par

$$df = f(x + \epsilon) - f(x) = A(x)\epsilon + \text{terme en } \epsilon^2 + \dots \quad (\text{II} - 3)$$

La fonction $A(x)$ représente la proportionnalité entre df et ϵ en x qui n'est d'autre que $f'(x)$. Le point d'abscisse x est extremum si l'accroissement de la fonction $f(x)$ à l'ordre 1 en ϵ est nulle. En suivant le même raisonnement on peut écrire :

$$dS = S(f + \epsilon g) - S(f) = A(f, g)\epsilon + \text{terme en } \epsilon^2 + \dots \quad (\text{II} - 4)$$

Où $A(f, g)$ est le coefficient de proportionnalité qui dépend de f et g . Pour que f soit un extremum, il faut que $A(f, g) = 0$.

La condition sur la fonction $f(f(a) = y_0$ et $f(b) = y_1)$ impose un choix explicite sur la fonction $g(g(a) = 0$ et $g(b) = 0)$. Nous obtenons

$$\begin{aligned} S[f + \epsilon g] &= \int_a^b \mathcal{L}[f(t) + \epsilon g(t), f'(t) + \epsilon g'(t), t] \\ &= S[f] + \epsilon \int_a^b \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f} g(t) dt + \epsilon \int_a^b \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f'} g'(t) dt + \dots \end{aligned} \quad (\text{II} - 5)$$

Nous pouvons mettre la deuxième intégrale sous la forme

$$\int_a^b \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f'} g'(t) dt = \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f'} g(t) \right]_a^b - \int_a^b \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f'} \right] g(t) dt$$

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

La première partie est nulle, puisque la fonction g vaut zéro aux bords. En remettant ce qui reste dans l'équation II - 5 et en dérivant, nous avons

$$dS = \epsilon \int_a^b \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f'} \right] \right\} g(t) dt + \dots$$

Si la fonction f est un extrémum, l'intégrale précédente doit être nulle quel que soit la fonction g , alors il faut que f satisfasse la condition

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f'} \right] = 0 \quad (\text{II} - 6)$$

L'équation II - 6 est une équation différentielle homogène appelée équation d'Euler-Lagrange.

II - 2. 1. c. La fonction d'onde

Pour décrire en physique l'état quantique d'une particule, on utilise un outil mathématique qui est une fonction de la quantité de mouvement de la particule, de sa position, de son spin et du temps. Cette fonction est dite fonction d'onde désignée par la lettre grecque appelée psi ψ . Bien que la valeur de ψ n'ait pas de signification physique, par contre la valeur de son carré représente la probabilité de trouver la particule décrite par ψ à un endroit donné à un moment donné.

II - 2. 2. L'équation de Schrödinger

Pour comprendre et prédire les propriétés de la matière, il faut absolument découvrir les lois physiques qui gouvernent le comportement des électrons à l'échelle atomique, puis d'appliquer ces lois pour déterminer comment les électrons sont disposés lorsqu'ils sont liés aux noyaux pour former des atomes et des molécules. Cet arrangement d'électrons est appelé la structure électronique de l'atome ou de la molécule. Ces lois, regroupées dans une théorie nommée la théorie de la mécanique quantique sont complexes car il ne s'agit pas seulement de décrire l'arrangement des électrons mais aussi leurs interactions. En 1925, l'autrichien Erwin Schrödinger a établi une équation qui suit l'évolution d'une particule dans le temps et dont sa solution est le vecteur d'onde $|\psi(r, t)\rangle$. Cette équation qui est le fondement de la mécanique quantique s'écrit dans un cadre non relativiste

$$\hat{H}|\psi(r, t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad (\text{II} - 7)$$

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

$\hat{H}$ est un opérateur mathématique, appelé Hamiltonien qui représente l'observable correspondant à l'énergie totale du système. Si on considère que le système quantique est dans un état statique, l'Hamiltonien $\hat{H}$ est indépendant du temps et on peut séparer l'équation II - 7 en deux équations indépendantes [1].

$$\text{L'équation de Schrödinger temporelle} \quad i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = E\psi(t) \quad (\text{II} - 8)$$

$$\text{L'équation de Schrödinger spatiale} \quad \hat{H}\phi(r) = E\phi(r) \quad (\text{II} - 9)$$

L'Hamiltonien d'un système à N-corps composé de noyaux et des électrons en interaction s'écrit

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (\text{II} - 10)$$

Où, les index I, J représentent les noyaux et les i, j représentent les électrons.

II - 2. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux se déplaceront beaucoup plus lentement que les électrons car ils sont beaucoup plus lourds, ainsi les mouvements des électrons et des noyaux sont séparables et par conséquent l'énergie cinétique de ces derniers peut être négligée. Le terme d'interaction noyaux-noyaux est constant et le terme d'interaction noyaux-électrons ne dépend que des positions des électrons [3]. L'équation II - 10 après cette approximation devient,

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II} - 11)$$

Ou encore,

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{e-e}(r_i, r_j) \quad (\text{II} - 12)$$

Le troisième terme dans l'équation II - 12 représente le potentiel d'interaction électrons-électrons, regroupant l'effet de la répulsion coulombienne entre les électrons, les effets de Van der

Waals (effets d'échange) et les effets de répulsion dus au principe de Pauli (effets de corrélation) [4].

Malgré la simplification qu'a apporté l'approximation de Born-Openheimer, le troisième terme dans l'équation II - 12 reste assez complexe à calculer analytiquement. Dans le cadre de cette thèse nous allons présenter deux méthodes simplificatrices, la première dite de Hartree-Fock focalisée sur la fonction d'onde de système, alors que la deuxième se base sur la valeur et la forme de sa densité électronique.

II - 2. 4. L'approximation de Hartree-Fock

La difficulté majeure dans l'application de principe variationnel pour trouver l'état fondamental d'un système est la nature multidimensionnelle de vecteur d'onde. La méthode de Hartree-Fock consiste à remplacer l'interaction de chaque électron avec les autres électrons par l'interaction d'un champ moyen créée par les noyaux et le reste des électrons, comme si cet électron se déplaçait indépendamment dans un champ moyen [5]. Cette représentation rend possible la division de l'Hamiltonien en termes séparables et l'équation II - 12 devient

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V(i,j) + V_{I,J} \quad (\text{II} - 13)$$

Où $\sum_i h(i) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}$ est la somme des Hamiltoniens de chaque électron indépendamment. De même, la fonction d'onde d'un système complexe à plusieurs particules, peut être écrite sous forme d'un produit de fonctions d'ondes à un seul électron et l'énergie de système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(r_i \dots \dots t) = \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \dots \dots \phi_k(r_N) \quad (\text{II} - 14)$$

Il est à noter que l'approximation de Hartree-fock ne tiens compte, ni des effets de la corrélation, ni des effets d'échange c'est-à-dire que l'énergie réelle de système comprends en plus de l'énergie de Hartree donnée par l'équation II - 13, un terme correctif inclus la corrélation.

$$E_{Hartree} = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II} - 15)$$

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

$\rho(r)$ est la densité électronique qui peut se mettre dans la représentation du champ moyen sous la forme,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 16)$$

Finalement, on peut réécrire l'équation [II. 12](#) sous la forme,

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + V_{xc} \quad (\text{II} - 17)$$

Où V_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation.

II – 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Alors que les méthodes utilisées dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ , celles qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory, l'expriment comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système ou $\rho(\mathbf{r})$ représente par définition la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d^3\mathbf{r}$ défini par $\mathbf{r}$ [6,7], elle est donc une fonction positive qui dépend uniquement des trois coordonnées $\mathbf{x}, \mathbf{y}$ et $\mathbf{z}$ de l'espace. Elle s'annule à l'infini et son intégrale sur tout l'espace vaut N (nombre total des électrons).

La théorie de la fonctionnelle de la densité répond à la nécessité de trouver un formalisme exact de la quantité $\rho(\mathbf{r})$, ceci rend possible la résolution de l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente, en utilisant l'équation [II. 15](#).

Parmi les approches théoriques qui ont mis au point des formalismes permettant ainsi de calculer la densité électronique, nous présentons dans la suite celles de Hohenberg-Kohn en 1964 et celles de Kohn-Sham en 1965.

II - 3. 1. L'approche de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est fondée sur les travaux de Hohenberg et Kohn 1964 [8] qui ont démontré que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à N particules en interaction dans un potentiel externe V_{ext} est une fonctionnelle de sa densité électronique.

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \quad (\text{II} - 18)$$

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

Où $\rho_0(r)$ est la densité électronique de l'état fondamental, qu'on peut calculer à partir de l'équation de Schrödinger

$$\rho_0(r) = N \int \psi_{GS}^*(r, r_2, r_3 \dots, r_N) \psi_{GS}(r, r_2, r_3 \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{II} - 19)$$

L'énergie totale du système électronique peut être exprimée comme,

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II} - 20)$$

Où, $F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, $T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique de système de particules non-interactives et $V_{e-e}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'interaction coulombienne électron-électron.

Selon le principe variationnel l'énergie totale de système dans un potentiel externe connu, atteint sa valeur minimale (l'énergie de l'état fondamental) lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité $\rho_0(r)$.

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II} - 21)$$

$$\left. \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{II} - 22)$$

II - 3. 2. L'approche de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn affirment que le potentiel externe V_{ext} est indépendant de la densité et que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ est tachée d'erreurs sur l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et sur le potentiel $V_{e-e}[\rho(r)]$. Pour corriger ces erreurs, en 1965 Walter Kohn et Lu Sham [9] ont mis au point une approche basée sur les deux idées suivantes :

- Le système électronique réel est redéfini comme un système fictif de fermions sans interaction et de même densité électronique de l'état fondamental (correction sur le potentiel $V_{e-e}[\rho(r)]$).
- Des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter l'erreur dans le terme de l'énergie cinétique (correction sur l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$).

Avec ces conditions et en prenant compte que le nombre total des particules est conservé, La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ s'écrit :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II} - 23)$$

Où,

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi^*(r) \nabla^2 \psi(r) dr \quad (\text{II} - 24)$$

est l'énergie cinétique des particules indépendantes sans interaction, et

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II} - 25)$$

est l'énergie électrostatique, dite de Hartree. Ainsi l'énergie de l'état fondamental de système peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle de son énergie, et l'équation II - 22 devient

$$\delta \left\{ F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (\text{II} - 26)$$

Il en résulte

$$\mu = \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r) = \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{KS}(r) \quad (\text{II} - 27)$$

Où μ est le potentiel chimique, $V_{KS}(r)$ est le potentiel de Kohn-Sham.

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II} - 28)$$

Ou encore,

$V_H(r) = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel de Hartree, et $V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger ou dite aussi équation de Kohn-Sham pour une particule dans le cadre de cette approche s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{KS}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II} - 29)$$

Cette équation peut être résolue numériquement de façon auto-cohérente en débutant par une valeur de la densité initiale $\rho_{initiale}$. Cette valeur correspond à un potentiel $V_{KS}(r)$ qui va donner une solution à l'équation de Kohn-Sham qui est une nouvelle valeur de la densité. Cette même

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

valeur va améliorer le potentiel $V_{KS}(r)$. Un algorithme répète ce processus jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

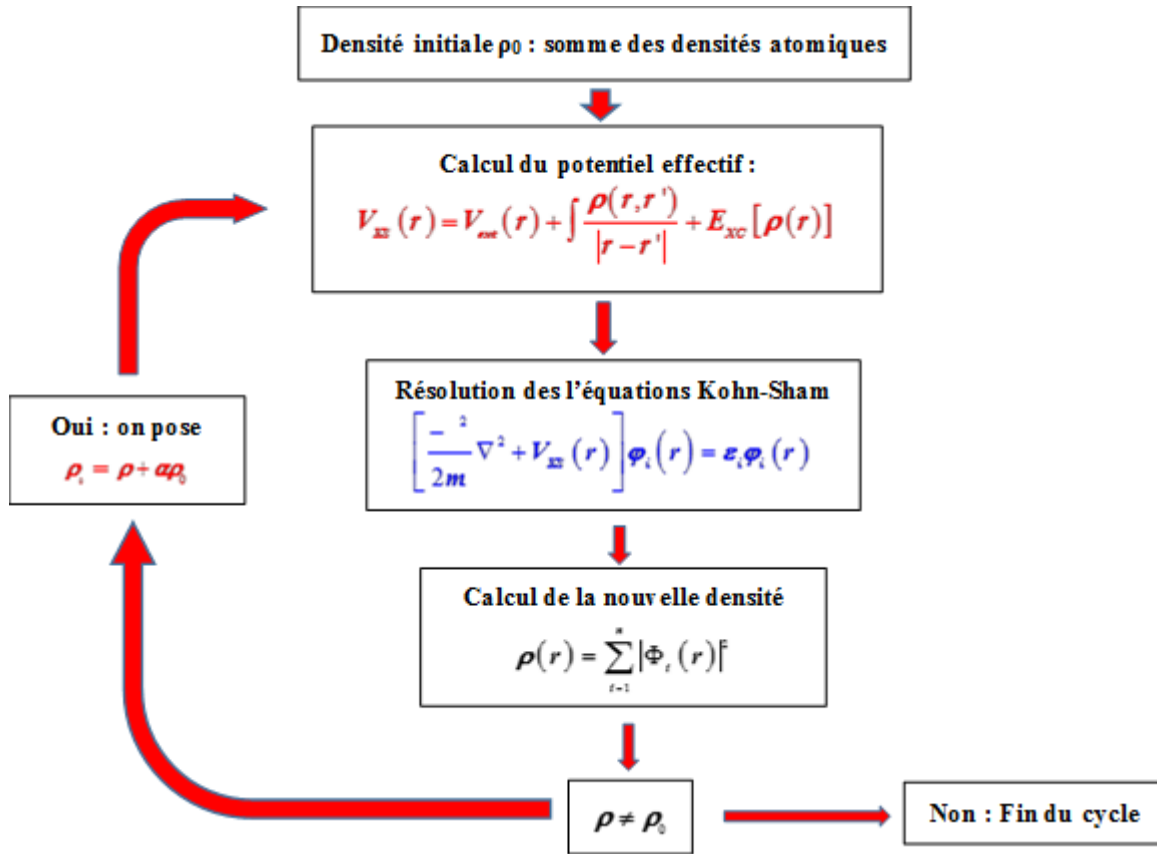


Figure II.1 : Organigramme de la résolution de l'équation Kohn-Sham[4]

II – 4. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham qui dépendent implicitement de potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, il faut trouver une expression exacte de ce dernier. Cette expression est inconnue, mais en pratique, pour la mettre en évidence, des approximations sont nécessaires.

II - 4. 1. Approximation de la densité locale LDA

Connue par l'acronyme LDA, elle est la plus simple et la plus utilisée et qui est écrite sous la forme

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (\text{II} - 30)$$

Ou $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. La partie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est déterminée à partir des résultats

numériques de Ceperley et Alder [10,11,12] et analytiquement pour la partie d'échange

$$\varepsilon_x[\rho(r)] : \varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr$$

Si on introduit l'effet de spin, on aura deux densités selon la valeur de spin (Up ↑ ou Down ↓) et l'équation II - 30 devient,

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) dr \quad (\text{II} - 31)$$

II - 4. 2. Approximation de gradient généralisé GGA

L'approximation de la densité locale ou LDA n'est valide que pour des densités qui varient lentement. En effet pour une longue portée ou la densité commence à être hétérogène il faut apporter des corrections à l'énergie d'échange-corrélation en lui introduisant le gradient de la densité. Il existe plusieurs GGA dont l'expression générale est

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla \rho_{\uparrow}(r), \nabla \rho_{\downarrow}(r)) dr \quad (\text{II} - 32)$$

Les différentes GGA utilisées sont généralement mieux adaptées que la LDA pour calculer la longueur et l'énergie de liaison des molécules, la constante du réseau cristallin en particulier dans les systèmes où la densité de charge varie rapidement. Cependant, la GGA surestime parfois, dans le cas des cristaux ioniques, la valeur de la constante de réseau comparée à des données expérimentales [13]. Par contre, dans le cas des systèmes où les électrons ont tendance à être localisés et fortement corrélés, tels que les oxydes des métaux de transition et les composés des éléments terres rares les deux méthodes (LDA ou GGA) ont des mauvaises performances.

II - 4. 3. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides comprennent une série de fonctionnelles qui mélangent les deux théories de Hartree-Fock et DFT. Elles visent à améliorer l'expression de l'énergie d'échange-corrélation en incorporant la partie exacte de l'énergie d'échange obtenue de la méthode de Hartree-Fock. Parmi les fonctionnelles hybrides les plus utilisées, on trouve B3LYP [14,15,16].

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{GGA} + a(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) \quad (\text{II} - 33)$$

Où a est un paramètre de fitting (ajustement avec les données expérimentales).

II – 5. Bases d’ondes planes et pseudo-potentiels

Les approximations citées dans les sections antérieures permettent de rendre pratique la théorie de la DFT. Néanmoins, pour que le calcul computationnel de l’énergie totale d’un système électronique ne soit pas couteux de point de vue matériel et temps d’exécution, il est nécessaire d’utiliser en plus des astuces pratiques basés sur des concepts théoriques.

II - 5. 1. Théorème de Bloch

Une structure périodique est construite à la base d’une cellule ou maille élémentaire qui se répète dans toutes les directions de l’espace, formant un réseau périodique d’atomes ou molécules. Cette périodicité fait intervenir le théorème de Bloch [17].

Théorème : La fonction d'onde d'une particule dans un potentiel périodique peut être écrite sous forme d’un produit d'une onde plane et d'une fonction périodique de même périodicité de réseau.

$$\phi_{ik}(r) = e^{ik \cdot r} u_{ik}(r) \quad (\text{II} - 34)$$

Où r et k sont respectivement le vecteur de position et le vecteur d’onde. Avec,

$$u_{ik}(r) = u_{ik}(r + R) \quad (\text{II} - 35)$$

La fonction $u_{ik}(r)$ peut être développée en une série de Fourier, en utilisant une base d’ondes planes orthonormales.

$$u_{ik}(r) = \sum_G c_{ik}(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II} - 36)$$

Où G est le vecteur d’onde dans le réseau réciproque.

Ainsi les états propres ϕ_{ik} de l’Hamiltonien à un électron qui sont aussi les solutions de l’équation de Schrödinger s’écrivent sous la forme,

$$\phi_{ik}(r) = \sum_G c_{ik}(G) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (\text{II} - 37)$$

L’équation II - 37 montre que pour décrire avec une précision élevée la fonction d’onde à un électron, on a besoin d’une infinité de vecteurs d’ondes dans le réseau réciproque. Cependant les ondes planes de hautes fréquences contribuent moins dans la construction de $\phi_{ik}(r)$. Pour les

éliminer on se limite à une valeur maximale de G qui correspond à une énergie de coupure $E_{cut-off}$ vérifiant la condition,

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut-off} \quad (\text{II} - 38)$$

En effet, plus $E_{cut-off}$ est grande, plus la base des ondes planes est étendue plus le calcul est lent.

II - 5. 2. Méthode des pseudo-potentiels

En 1930, le physicien italien Enrico Fermi, a introduit pour la première fois le concept de pseudo-potentiel basé sur l'idée qu'il y a deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence, et que seuls les électrons de valence déterminent plus les propriétés physico-chimiques des matériaux. En plus, les fonctions d'ondes des électrons de cœur oscillent fortement et leurs énergies cinétiques sont grandes ce qui fait augmenter le nombre de termes dans la série de Fourier de l'équation II - 37 et par conséquent le cout de calcul devient plus élevé. Pour contourner ce problème, on utilise pour les électrons de valence des pseudo-fonctions d'ondes qui coïncident avec les fonctions d'ondes atomiques non pseudo, appelées aussi fonctions d'ondes « tout électrons » au-delà d'un rayon d'une sphère délimitant la région de cœur (figure II.2). Ces pseudo-fonctions d'ondes possèdent les mêmes énergies propres que les fonctions d'ondes « tout électrons » [18]. La méthode de génération d'un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels. Parmi ces pseudo-potentiels, nous citons :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée,
- Les pseudo-potentiels ultradoux

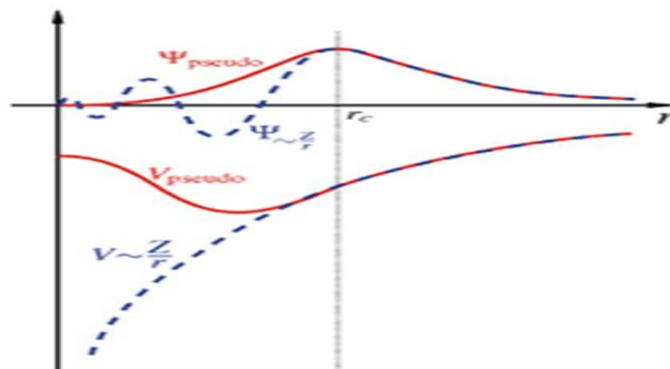


Figure II. 2 : Les courbes illustrent le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde en trait plein, le potentiels réels et la fonction d'onde tout électron en pointillé.

II - 5. 2. a. Pseudo-potentiels à norme conservée

Toutes les méthodes de construction de pseudo-potentiel ont pour but de rendre les fonctions d'ondes plus lisses et le potentiel plus faible. Hamann, Schlüter et Chiang [19] utilisèrent des pseudo-fonctions qui respectent les critères suivants :

- Les valeurs propres des pseudo-systèmes et les valeurs propres des systèmes réels sont égales pour une configuration donnée.
- Au-delà d'un rayon de coupure choisi, les fonctions d'ondes de système « tout électrons » et les pseudo-fonctions sont égales.
- Les pseudo-fonctions ne présentent aucun nœud.
- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo sont identiques au rayon de coupure r_c (la charge totale).

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{tout\ electrons}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{pseudo}(r)|^2 dr \quad (\text{II} - 39)$$

$R_{n,l}$ est la partie radiale de la fonction d'onde (la symétrie sphérique), n et l sont les nombres quantiques.

II - 5. 2. b. Pseudo-potentiels ultra doux

Le pseudo-potentiel ultra doux contient deux parties, la première est locale ne dépendant que de r et une deuxième partie non locale qui dépend en plus de nombre quantique l et qui est construite de termes séparables.

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,nonlocal}^{PS}(r) + \sum_l V_{non\ local,l}^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (\text{II} - 40)$$

Le deuxième terme dans l'équation II – 40 représentant la contribution non locale rend le calcul très long et pour le rendre plus rapide, Kleinman et Bylander [20] l'ont remplacé par une forme équivalente,

$$V_{non\ local,l}^{KB}(r) = \sum_l \frac{|V_{non\ local,l}(r) \phi_l^{PS,0}| \langle \phi_l^{PS,0} | V_{non\ local,l}(r) | \phi_l^{PS,0} \rangle}{\langle \phi_l^{PS,0} | V_{non\ local,l}(r) | \phi_l^{PS,0} \rangle} \quad (\text{II} - 41)$$

$\phi_l^{PS,0}$ est la fonction d'onde de référence.

II - 5. 2. c. Méthode des ondes planes augmentées

La méthode des ondes planes augmentées ou APW en anglais (Augmented Plane Wave), était introduite pour la première fois en 1935 par Slater [21]. Cette méthode utilisant aussi l'approximation des pseudo-potentiels, consistait à réduire le nombre des fonctions de base pour décrire la fonction d'onde. Pour rendre cela possible la méthode APW divise le solide en deux régions :

- La région à proximité des noyaux (la région de cœur) ou le potentiel et les fonctions d'ondes oscillent fortement mais de symétrie sphérique et peuvent être donc considérés comme ceux d'un atome isolé.
- La région entre les atomes, loin des noyaux, ou le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

De ce fait une base de fonctions atomiques localisées est utilisée pour la première région et un ensemble d'ondes planes dans la deuxième région.

Les fonctions d'ondes utilisées pour les deux régions peuvent être écrites comme suit,

$$\phi_{\vec{k},\vec{G}}(\vec{r}, \epsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m,\alpha} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}} \phi_l^\alpha(r', \epsilon) Y_l^m(\hat{r}') & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II - 42)$$

Ou R_α représente le rayon de la sphère délimitant les deux régions, V est le volume de la maille élémentaire, ϵ est la valeur propre de l'Hamiltonien correspondant, ϕ_l^α sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'indice α , Y_l^m sont des harmoniques sphériques et $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}}$ est un paramètre venant des conditions de continuité des fonctions d'onde aux bords des sphères. La méthode des ondes planes augmentées utilisée en DFT permet une bonne transférabilité, une réduction de cout de calcul importante et une bonne précision.

II – 6. La dynamique des réseaux et DFT

De nombreuses propriétés des solides ne peuvent être comprises que si le modèle d'un réseau ou les ions ont des positions d'équilibre fixes est adopté et que ces ions oscillent légèrement autour de leurs positions d'équilibre si la température de cristal est très faible comparée à celle de point de fusion. Ce modèle permet ainsi de comprendre la relation qu'existe entre la température et les phénomènes comme les transitions de phases, la conduction thermique et acoustique, la dilatation thermique, la capacité thermique et la conductivité électrique. Einstein

fut le premier en 1907, à appliquer ce modèle même avant que la structure atomique des solides ait été prouvée en considérant l'hypothèse que les ions vibrent autour de leurs positions d'équilibre comme des oscillateurs harmoniques [22]. Le modèle de Debye [23] vient succéder celui d'Einstein, ensuite dans la même année Born et V. Karman ont présenté le premier modèle de vibrations de réseau basé sur les forces harmoniques entre les atomes d'un réseau périodique. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans les années 60 et 70 a initié à une nouvelle ère ou on introduisait les concepts et les modèles de la dynamique des réseaux dans les calculs ab-initio.

II - 6. 1. L'approximation harmonique

Un petit déplacement d'un seul atome de réseau lui impose une force de rappel qui le fait osciller autour de sa position d'équilibre. De son côté, il agit par la même force sur ces voisins ainsi tous les atomes de réseaux commencent à vibrer. Dans le cadre de l'approximation harmonique, les déplacements des atomes sont supposés faibles comparés aux distances interatomiques. Les forces interatomiques sont utilisées pour construire la matrice dynamique qui est une expression des équations du mouvement de tous les atomes. La diagonalisation de la matrice dynamique donne un ensemble de modes normaux ou chacun est associé à une fréquence caractéristique. Dans le modèle de potentiel harmonique dans lequel les atomes vibrent, la relation entre le potentiel énergétique de cristal et le déplacement est quadratique.

$$M_i \frac{\partial^2 u_\alpha(ni)}{\partial t^2} = - \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni)} \quad (\text{II} - 43)$$

Où $u_\alpha(ni)$ désigne le déplacement de *ième* ion dans la $n - ième$ cellule. La lettre grec α prend les valeurs x, y et z des coordonnées cartésiennes. La masse de l'ion est désignée par M_i . Pour des petits déplacements, ce potentiel peut être exprimé en fonction des vecteurs déplacement en séries de Taylor arrêtées au deuxième ordre, comme suit,

$$\mathcal{U}(u) = \mathcal{U}_0 + \sum_{ni\alpha} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni)} u_\alpha(ni) + \frac{1}{2} \sum_{ni\alpha} \sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni) \partial u_\beta(mj)} u_\alpha(ni) u_\beta(mj) \quad (\text{II} - 44)$$

Le premier terme représente l'énergie totale de système en équilibre et donc n'a aucune contribution dans la dynamique de réseau de ce fait il peut être omis. Le deuxième terme est

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

équivalent aux forces qui agissent sur chaque ion dans sa position d'équilibre et donc tendent vers zéro. L'équation II - 44 devient

$$\mathcal{U}(u) = \frac{1}{2} \sum_{ni\alpha} \sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni) \partial u_\beta(mj)} u_\alpha(ni) u_\beta(mj) \quad (\text{II} - 45)$$

On substitue le dernier résultat dans l'équation de mouvement II - 43,

$$M_i \frac{\partial^2 u_\alpha(ni)}{dt^2} = - \sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni) \partial u_\beta(mj)} u_\beta(mj) \quad (46)$$

le mouvement des ions dans le solide est modélisé par le mouvement des oscillateurs harmoniques couplés, la solution de l'équation II - 46 a la forme d'une onde plane,

$$u_\alpha(ni) = \frac{A_\alpha(i, q)}{\sqrt{M_i}} e^{i(qR_n - \omega t)} \quad (\text{II} - 47)$$

$A_\alpha(i, q)$, qui a la périodicité de réseau représente l'amplitude à la position i correspondant au vecteur d'onde q . En remplaçant II - 47 dans II - 46 on obtient l'équation aux valeurs propres ω^2 qui doivent être positives.

$$\omega^2 A_\alpha(i, q) = \sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni) \partial u_\beta(mj)} \frac{A_\alpha(i, q)}{\sqrt{M_i M_j}} e^{iq(R_m - R_n)} \quad (\text{II} - 48)$$

Due à la symétrie dans le réseau, les constantes des forces dépendent seulement de vecteur de translation $R_m - R_n$. Ceci permet d'écrire,

$$MD_{\alpha i, \beta j} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_m \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni) \partial u_\beta(mj)} e^{iqR_m} \quad (\text{II} - 49)$$

$$\phi_{\alpha i, \beta j}(R_n - R_m) = \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(ni) \partial u_\beta(mj)} = - \frac{\partial F(mj)}{\partial u_\alpha(ni)}$$

désigne la matrice des constantes des forces interatomiques. L'expression II - 49 est appelée la matrice dynamique de réseau et ça permet de calculer les différentes fréquences des phonons. Pour un système à N atomes par maille élémentaire, la diagonalisation de $MD_{\alpha i, \beta j}$ donne $3N$ solutions (fréquences) dont 3 les plus basses de mode acoustique et les $(3N - 3)$ suivantes de mode optique. Il est évident que pour calculer la matrice dynamique d'un système, il faut

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

d'abord calculer les dérivées secondes de son énergie et à partir de cette évidence les approches théoriques essayent de résoudre le problème par différentes méthodes. Parmi les méthodes utilisées dans le cadre de l'approximation harmonique, on trouve la méthode basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité ou encore appelée la théorie de la réponse linéaire.

II - 6. 2. La théorie de la réponse linéaire et DFT

Beaucoup de propriétés des matériaux sont calculées à partir de l'état excité de la matière, ainsi est le cas par exemple de la température critique des supraconducteurs, une telle propriété est déduite de phénomène de couplage électrons-phonons. Dans la section précédente on a montré que la matrice dynamique et la matrice des constantes des forces interatomiques dépendent des dérivées de la densité de l'état à travers le potentiel extérieur. Si on applique au système une petite perturbation, on aura une réponse de la densité à cette perturbation, chose qu'on peut déterminer en résolvant l'équation de Khon-Sham dépendante de temps.

Le Hamiltonien de système dû à la perturbation est,

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \partial\hat{V}(t)$$

Où l'Hamiltonien de l'état fondamental est : $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}(0)$

L'équation de Khon-Sham dépendante de temps prend la forme,

$$i \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{II} - 50)$$

La méthode TDFT qui combine à la fois la théorie de la réponse linéaire [24, 25] avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est basée sur la résolution de l'équation II - 50 tout en se limitant à l'ordre un dans la variation $\partial\hat{V}(t)$ de potentiel. Les changements linéaires de la densité sont liés au potentiel via la fonction de réponse,

- Pour le cas d'un système réel.

$$\partial\hat{\rho}(t) = \hat{\chi}(t' - t) \partial\hat{V}_{ext}(t')$$

- Pour le cas d'un système fictif (ses particules ne s'interagissent pas)

$$\partial\hat{\rho}_{NI}(t) = \hat{\chi}_{NI}(t' - t) \partial\hat{V}_{tot}(t'), \text{ avec : } \partial\hat{V}_{tot}(t) = \partial V_H + \partial V_{xc} + \partial\hat{V}_{ext}$$

Où $\hat{\chi}(t' - t)$, $\hat{\chi}_{NI}(t' - t)$ sont les fonctions de réponses propres à chaque système.

Les théorèmes de Kohn et Sham utilisés en DFT permettent d'écrire,

$$\partial \hat{\rho}(t) = \partial \hat{\rho}_{NI}(t)$$

$$\hat{\chi}(t' - t) \partial \hat{V}_{ext}(t') = \hat{\chi}_{NI}(t' - t) \partial \hat{V}_{tot}(t')$$

$$\hat{\chi}(t' - t) \partial \hat{V}_{ext}(t') = \hat{\chi}_{NI}(t' - t) (\partial V_H + \partial V_{xc} + \partial \hat{V}_{ext})$$

$$\hat{\chi}(t' - t) = \hat{\chi}_{NI}(t' - t) \left(1 + \frac{\partial V_{xc}}{\partial \hat{V}_{ext}(t')} + \frac{\partial V_H}{\partial \hat{V}_{ext}(t')} \right)$$

Soit :

$$\frac{\partial V_{xc}}{\partial \hat{V}_{ext}(t')} = \frac{\partial V_{xc}}{\partial \hat{\rho}(t)} \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial \hat{V}_{ext}(t')} = f_{xc} \hat{\chi}(t' - t)$$

$$\frac{\partial V_H}{\partial \hat{V}_{ext}(t')} = \frac{\partial V_H}{\partial \hat{\rho}(t)} \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial \hat{V}_{ext}(t')} = V \hat{\chi}(t' - t)$$

f_{xc} est le Kernel (noyau plus électrons de cœur) d'échange et corrélation de l'état fondamental.

D'où :

$$\hat{\chi}(t' - t) = \hat{\chi}_{NI}(t' - t) \{ 1 + \hat{\chi}_{NI}(t' - t) [V + f_{xc}] \}^{-1} \quad (\text{II} - 51)$$

Où :

$$\hat{\chi}_{NI}(t' - t) = \sum_{vc} \frac{\phi_v(r) \phi_c^*(r') \phi_v^*(r') \phi_c(r)}{\omega - (\epsilon_v - \epsilon_c)}$$

L'équation II – 51 permet de calculer la fonction de réponse du système en interaction à partir de la fonction de réponse d'un système non interagissant. La précision de cette fonction de réponse dépend étroitement de bon choix de Kernel d'échange et corrélation.

II – 7. Les phonons et le couplage électron phonon

Les phonons et le couplage électron-phonon jouent un rôle central dans l'appariement au sein des supraconducteurs classiques (conventionnels). La supraconductivité, comme la quasi-totalité des propriétés électroniques des matériaux peut être calculée par des méthodes ab initio. À cette fin, nous commencerons cette section par une brève revue des aspects liés aux phonons dans les matériaux, ensuite nous présenterons la description de l'interaction électron-phonon. Nous pourrions ensuite étendre la méthode DFT pour inclure les perturbations du réseau. Cela nous ramène à utiliser des équations de Kohn-Sham adaptées qui constituent la base de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Pour une description précise des propriétés supraconductrices, nous expliquerons comment les résultats ab initio peuvent être utilisés dans une description théorique de la supraconductivité dans le cadre de la théorie BCS élargie examinée au chapitre précédent, à savoir la théorie de Migdal-Eliashberg. Nous

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

examinerons les hypothèses utilisées pour parvenir à cette théorie, ainsi que ses points forts et ses défaillances.

II - 7. 1. Les phonons

Les phonons sont les quanta de l'énergie de vibration du réseau cristallin, qui ont des niveaux d'énergie quantifiés et qui ont chacun un vecteur d'onde particulier q . Tout comme les électrons dans un solide, l'énergie des phonons dépend de ce vecteur d'onde, ce qui conduit à la relation de dispersion $\omega(q)$. Ces énergies sont les valeurs propres des phonons, et les vecteurs propres correspondants sont les déplacements du réseau. Il existe deux principaux types de phonons, à savoir les phonons acoustiques (A) et les phonons optiques (O). Dans le cas de premier type, les déplacements des atomes sont mutuellement en phase, alors que dans le cas de second type, ils sont déphasés. Cette distinction apparaît déjà dans la description en mécanique quantique des chaînes linéaires d'atomes, avec au moins deux atomes par maille élémentaire [26, 27]. Un matériau avec N atomes dans la maille primitive possède 3 modes de phonons acoustiques et $(3N - 3)$ modes optiques, avec un total de $3N$ modes. Ces modes seront numérotés par ν avec $\nu = 1, \dots, 3N$. Par conséquent, un matériau avec une maille primitive qui ne possède qu'un seul atome, n'a que des modes acoustiques ce qui justifie l'utilisation du modèle de Debye pour de nombreux supraconducteurs élémentaires comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Puisqu'il s'agit des phénomènes vibratoires, on peut toujours distinguer deux catégories des modes de vibrations, à savoir les modes longitudinaux (L) et les modes transversaux (T). Dans le cas longitudinal, les modes propres des phonons, $e_{\kappa\nu}(q)$ où κ indique un noyau spécifique, sont parallèles à la direction de propagation de l'onde, caractérisée par le vecteur d'onde q , alors que dans le cas transversal, ils sont perpendiculaires. De ce fait, les phonons peuvent être divisés en 4 catégories LA, TA, LO et TO. Parmi les 3 modes acoustiques dans un matériau, 1 est LA et 2 sont TA, et parmi les $(3N-3)$ modes optiques, $(N-1)$ sont LO et $(2N-2)$ sont TO. Pour une première approximation, les phonons sont harmoniques. Dans cette limite, ils couplent les atomes comme le font les ressorts, notamment selon la loi de Hooke, où la force de réaction est $F = -kr$, k étant la constante du ressort. Il en résulte une énergie potentielle dont la forme est $U = \frac{1}{2}kr^2$, comme montre la figure II-3. Les ressorts dans un solide sont équivalents aux densités de charge électronique. Au-delà de l'approximation harmonique, il peut y avoir des phonons anharmoniques, également représentés sur la figure II-3, qui ne sont pas symétriques pour $r \rightarrow -r$. Les valeurs propres des phonons sont généralement des nombres

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

réels positifs, mais pas toujours. Les modes des phonons imaginaires indiquent que la structure n'est pas stable. L'évolution temporelle qui en résulte est $\exp(i\omega t) = \exp(-\text{Im}(\omega)t)$, ce qui est une oscillation élastique amortie. La figure II-3 indique également que le mode des phonons le plus bas est l'état fondamental, les autres modes étant remplis selon la distribution de Bose-Einstein à $T > 0$, puisque les phonons sont des bosons.

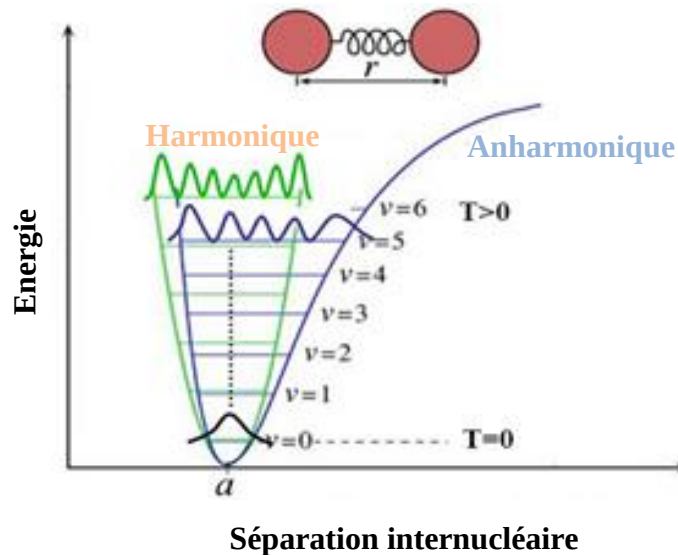


Figure II. 3 : Représentation schématisée de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire, pour un cas harmonique et un cas anharmonique. Les harmoniques étant symétriques par rapport au minimum, alors que les anharmoniques ne le sont pas.

II - 7. 2. Les phonons dans les matériaux 2D

Les phonons dans les matériaux 2D sont sensiblement différents de leurs homologues 3D. Dans la direction perpendiculaire au plan cristallin, il n'y a pas de voisins et donc des forces de réaction faibles. Cela donne lieu à différents types de modes par rapport à la 3D. Les modes hors du plan sont indiqués par Z (se référant à la direction z) [28]. Ainsi, les matériaux 2D ont 1 mode ZA, 1 mode TA et 1 mode LA, et (N-1) modes ZO, (N-1) modes TO et, enfin, (N-1) modes LO. Les modes LA et TA dans les matériaux 3D et 2D sont linéaires avec le vecteur d'onde au voisinage de Γ ($= v_s q$ avec v_s la vitesse du son dans le matériau). En raison de l'invariance de rotation dans les matériaux 2D, le terme d'ordre q^2 disparaît dans l'expansion de ω^2 du mode ZA, de sorte que l'ordre dominant est q^4 [29]. Il s'ensuit que la dispersion des phonons du mode ZA est égale à $\omega = \alpha q^2$ au voisinage de Γ . Ce mode est également appelé mode de flexion, car il correspond à l'ondulation de la couche 2D dans la direction hors du plan (pour $q \neq \Gamma$).

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

À titre d'exemple, nous aborderons les modes phononiques du graphène. Le résultat d'un calcul de premiers principes de la dispersion des phonons du graphène (effectué dans ABINIT à l'aide de la théorie de perturbation fonctionnelle de la densité – abordée précédemment et qui sera détaillée plus loin dans ce chapitre) est présenté à la figure II-4 (a).

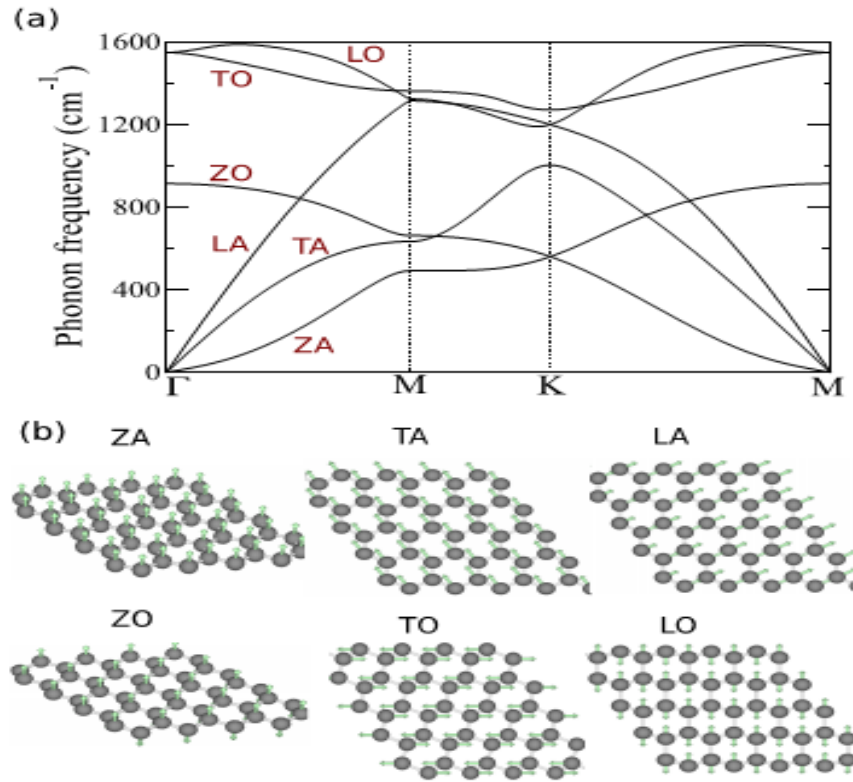


Figure II.4 : Phonons dans le graphène calculés à l'aide de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (implémentée dans ABINIT). (a) La dispersion des phonons, où le caractère des modes est indiqué. (b) Les 6 modes propres du graphène au point Γ [30].

La dépendance quadratique du mode ZA au point Γ est clairement visible. Il est instructif d'étudier les modes propres à Γ . Comme le graphène a un groupe de points D_{6h} , les modes se composent de quatre représentations, E_{2g} , B_{2g} , E_{1u} et A_{2u} [30]. Ici, g signifie gerade (pair en allemand) et u signifie ungerade (impair en allemand). Les représentations paires sont symétriques sous $r \rightarrow -r$, tandis que les représentations impaires sont antisymétriques sous cette transformation. Les déplacements propres du graphène à Γ sont représentés sur figure II-4 (b). Les modes phononiques TO et LO font partie de la représentation E_{2g} (doublement dégénérés à Γ), le mode ZO de B_{2g} , les modes TA et LA de E_{1u} et le mode ZA de A_{2u} [30]. Remarquez, par exemple, que dans les modes ZA, TA et LA, les atomes se déplacent en phase, tandis que les atomes des sous-réseaux A et B se déplacent en déphasage dans les modes ZO, TO et LO.

Théoriquement parlant, seul le mode E_{2g} est actif Raman - il est également appelé mode G dans ce contexte - cependant, la branche TO autour de point K peut devenir active Raman sous l'influence du désordre, d'où le nom de mode D. Le site E_{2g} a en outre une forte interaction avec les électrons, qui conduit à des cuspidés(bosses) de tension dans la dispersion des phonons, appelées anomalies de Kohn [30]. Celles-ci sont absentes dans la dispersion des phonons de la figure II - 4 (a) car elle a été calculée dans l'approximation de Born-Oppenheimer, où les électrons voient le réseau comme statique. Le couplage électron-phonon fort présent dans le cas du mode E_{2g} jouera un rôle très important, car il est la principale contribution à la supraconductivité phononique dans les matériaux supraconducteurs.

II - 7. 3. Interaction électron phonon

L'interaction électron-phonon (e-ph) joue un rôle crucial dans divers phénomènes qui se produisent dans les solides [31, 32]. Dans les métaux, la résistivité électrique dépend de l'interaction e-ph, ainsi que la mobilité des porteurs dans les semi-conducteurs. Dans certains semi-conducteurs, les transitions optiques sont aussi dus à l'interaction e-ph. Plus généralement encore, le couplage e-ph peut modifier la structure de bande électronique (dans des phénomènes tels que la distorsion de Peierls et les ondes de densité de charge) ainsi que la dispersion des phonons (conduisant, par exemple, aux anomalies de Kohn présentées à la section précédente). En combinant les degrés de liberté du réseau et du spin, l'interaction e-ph joue même un rôle dans les magnons électriquement actifs (appelés électromagnons) qui sont prometteurs pour la spintronique [32]. Enfin, elle est à la base de l'appariement conventionnel dans les supraconducteurs (comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1).

L'Hamiltonien décrivant le système couplé électron-phonon au premier ordre est,

$$\hat{H} = \sum_{ki} \varepsilon_{ik} \hat{c}_{ik}^\dagger \hat{c}_{ik} + \sum_{qv} \hbar \omega_{qv} \left(\hat{a}_{qv}^\dagger \hat{a}_{qv} + \frac{1}{2} \right) + N_p^{-\frac{1}{2}} \sum_{kqiv} g_{k,k+q,ij}^v \hat{c}_{ik}^\dagger \hat{c}_{ik} (\hat{a}_{-qv}^\dagger + \hat{a}_{qv}) \quad (\text{II} - 52)$$

Où i et j sont les indices des bandes électroniques, v sont les indices des bandes des phonons et N_p est le nombre de mailles élémentaires dans le système. Les deux premiers termes sont l'Hamiltonien individuel des électrons (avec les opérateurs de création/annihilation $\hat{c}_{ik}^\dagger/\hat{c}_{ik}$) et l'hamiltonien des phonons (avec les opérateurs $\hat{a}_{qv}^\dagger/\hat{a}_{qv}$). Le troisième terme assure le couplage entre ces particules, où $g_{k,k+q,ij}^v$ sont les éléments de la matrice de couplage e-ph. La correction

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

de second ordre de l'équation II - 52 fait intervenir des éléments de matrice de la forme $\tilde{g}_{K,K+q,K+q',ij}^{vv'}$ et dépend des produits d'opérateurs $(\hat{a}_{qv} + \hat{a}_{-qv}^\dagger)(\hat{a}_{q'v'} + \hat{a}_{-q'v'}^\dagger)$, ce qui indique la nature à deux phonons du second ordre [32]. En se limitant à l'interaction e-ph au premier ordre, la tâche la plus importante ici, est de savoir comment calculer les éléments de la matrice de couplage e-ph. Pour la diffusion des électrons se déplaçant dans un potentiel effectif V_0 par des phonons acoustiques, avec un vecteur d'onde q on trouve [32],

$$g_{k,k+q,ij}^v = -i \sum_k \left(\frac{\hbar}{2N_p M_k \omega_{qv}} \right)^{\frac{1}{2}} q e_{kv} V_0 \quad (\text{II} - 53)$$

Ici, e_{kv} est le mode propre du k -ième noyau. Cet élément de la matrice démontre que parmi les phonons acoustiques, seuls les longitudinaux (avec $e_{kv} \parallel q$) peuvent se coupler aux électrons. Remarquez que cette formule ne dépend pas des indices de la bande électronique, de sorte qu'elle n'est réellement valable que pour les métaux monovalents (avec un seul électron de valence par atome). Pour étendre cela à des systèmes avec plusieurs électrons en interaction, une description plus élaborée qui inclut un filtrage électronique est nécessaire.

II - 7. 4. Calculs de premiers principes

Dans la majorité des études théoriques élaborées à nos jours, des phénomènes provoqués par l'interaction e-ph utilisent des Hamiltonien semi-empiriques. Cependant, il est possible de calculer l'interaction e-ph complètement à partir des premiers principes, bien qu'avec une complexité de calcul considérable. La théorie de référence permettant ces calculs est la théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT) [33, 34].

II - 7. 4. a. Calcul des phonons

La première étape pour calculer la dispersion des phonons est de calculer comment l'énergie totale dépend des déplacements atomiques. Nous désignerons les vecteurs de position des noyaux par τ_k avec des composantes $\tau_{k\alpha}$. Ainsi, la position d'un noyau dans la p -ième maille primitive est $\tau_{kp} = R_p + \tau_k$. S'arrêtant au second ordre dans les déplacements $\Delta\tau_{kp\alpha}$, le développement de l'énergie totale des électrons et des noyaux autour de la valeur d'équilibre $E_{tot}^{(0)}$ est,

$$E_{tot}(\{\tau_{kp}\}) = E_{tot}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{kk'\alpha\alpha'pp'} \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\tau_{kp}\})}{\partial \tau_{kp\alpha} \partial \tau_{k'p'\alpha'}} \Delta\tau_{kp\alpha} \Delta\tau_{k'p'\alpha'} \quad (\text{II} - 54)$$

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

Cette énergie peut être calculée par la DFT dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, ou les constantes des forces interatomiques $C_{kp\alpha,k'p'\alpha'}$ jouent le rôle de la constante de ressort,

$$C_{kp\alpha,k'p'\alpha'} = \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\tau_{kp}\})}{\partial \tau_{kp\alpha} \partial \tau_{k'p'\alpha'}} \quad (\text{II} - 55)$$

La transformée de Fourier de ces constantes des forces interatomiques est la matrice dynamique,

$$\mathcal{D}_{k\alpha,k'p'\alpha'} = (M_k M_{k'})^{-\frac{1}{2}} \sum_p C_{kp\alpha,k'p'\alpha'} \exp(iq \cdot R_p) \quad (\text{II} - 56)$$

C'est une matrice hermitienne, donc avec des valeurs propres réelles,

$$\sum_{k'\alpha'} \mathcal{D}_{k\alpha,k'\alpha'}(q) e_{k'\alpha'}(q) = \omega_{qv}^2 e_{k\alpha}(q) \quad (\text{II} - 57)$$

Où $e_{k\alpha}$ est le mode propre du noyau k sous l'influence de la branche de phonons. C'est à partir de cette équation aux valeurs propres, que la dispersion des phonons ω_{qv} et les modes propres peuvent être déterminés.

II - 7. 4. b. Calcul de l'interaction électron phonon

Alors que les dérivées de l'énergie totale suffisent pour calculer les dispersions et les modes propres des phonons, par contre, pour le couplage e-ph, les potentiels de Kohn-Sham (KS) - perturbés sous l'influence des déplacements atomiques - sont nécessaires. Nous désignons les variations du potentiel KS sous l'influence du mode de phonon v et du vecteur d'onde q par $\Delta_{qv} V_{KS}$. Ensuite, les éléments de la matrice du troisième terme de l'équation (II – 52) sont donnés par,

$$g_{k,k+q,ij}^v = \langle \psi_{jK+q} | \Delta_{qv} V_{KS} | \psi_{jK} \rangle \quad (\text{II} - 58)$$

Où l'intégrale est effectuée sur les Np mailles élémentaires considérées.

II - 7. 4. c. Méthodes des phonons gelés

Pour évaluer la variation du potentiel KS dans l'équation (II – 58), la première approche consiste à le développer autour de la position d'équilibre τ_{KS}^0 ,

$$\Delta_{qv}V_{KS} = \sum_{kp} \left. \frac{\partial V_{KS}}{\partial \tau_{kp\alpha}} \right|_{\tau_{kp}^0} \Delta_{qv}\tau_{kp\alpha} \quad (\text{II} - 59)$$

Et de faire une approximation de la dérivée avec des différences finies b :

$$\left. \frac{\partial V_{KS}}{\partial \tau_{kp\alpha}} \right|_{\tau_{kp}^0} \simeq [V_{KS}(r, \tau_{kp\alpha}^0 + b) - V_{KS}(r, \tau_{kp\alpha}^0)]/b \quad (\text{II} - 60)$$

Pour y faire, il suffit de déplacer l'atome k de la maille p le long de la direction α . Cela signifie qu'en principe, tous les atomes des mailles primitives Np doivent être déplacés dans toutes les directions pour obtenir une description complète des phonons. Cette approche de maille conventionnelle (ou supercell en anglais), utilisée pour calculer le couplage e-ph est également appelée méthode des phonons gelés, car les modes propres vibrationnels choisis sont gelés pour résoudre l'équation (II – 60). Il est clair que cette méthode présente un grand inconvénient, à savoir qu'il faut considérer un ensemble de Np mailles élémentaires, ne tirant pas pleinement profit de la symétrie périodique du réseau. Cela exige de sérieuses restrictions de calcul informatique et donc de lourdes tâches informatiques. Par conséquent, une approche plus performante consiste à inclure la périodicité du réseau, qui constitue la base de la DFPT. Cette approche est discutée dans la section suivante.

II – 8. Théorie de la fonctionnelle de la perturbation de la densité DFPT

II – 8. 1. Formalisme

Pour tirer pleinement profit de la périodicité du réseau, nous définissons comme la variation périodique du potentiel KS sur le réseau la quantité,

$$\Delta_{qv}v^{KS} = e^{-iq \cdot r} \Delta_{qv}V^{KS} \quad (\text{II} - 61)$$

Elle peut être reliée à la variation différentielle du réseau, $\partial_{k\alpha,q}v^{KS}$, par l'intermédiaire de

$$\Delta_{qv}v^{KS} = \sum_{k\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_k\omega_{qv}}} e_{k\alpha,q} \partial_{k\alpha,q}v^{KS} \quad (\text{II} - 62)$$

La variation différentielle périodique peut être calculée explicitement comme suit,

$$\partial_{k\alpha,q}v^{KS} = \sum_p e^{-iq \cdot (r-R_p)} \left. \frac{\partial V^{KS}}{\partial \tau_{k\alpha}} \right|_{r-R_p} \quad (\text{II} - 63)$$

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

Ici, $\tau_k = r - R_p$ indique que l'ensemble de système peut être décrit par une seule maille primitive. De l'équation (II – 61), il s'ensuit immédiatement que tout élément de la matrice décrite par l'équation (II – 58) peut-être exprimé en termes de facteurs périodiques de réseau $|\mathcal{U}_{ik}\rangle$ de la fonction de Bloch,

$$g_{k,k+q,ij}^v = \langle \mathcal{U}_{jK+q} | \Delta_{qv} v_{KS} | \mathcal{U}_{jK} \rangle_{uc} \quad (\text{II} - 64)$$

'uc' indiquant que l'intégrale est limitée à une seule primitive (unit cell- en anglais).

La théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT) peut maintenant être construite de manière analogue à la DFT. Le potentiel DFPT équivalent au potentiel KS est,

$$\partial_{k\alpha,q} v_{KS} = \partial_{k\alpha,q} v_{XC} + \partial_{k\alpha,q} v_H + \partial_{k\alpha,q} v_{ext} \quad (\text{II} - 65)$$

Les équations DFPT équivalentes aux équations KS peuvent être obtenues à partir de la théorie des perturbations de premier ordre. En termes de l'Hamiltonien $\hat{H}_{KS,k+q} = e^{-(k+q)\cdot r} \hat{H}_{KS} e^{i(k+q)\cdot r}$, et des variations de la fonction d'onde $\partial \mathcal{U}_{ik,q}$, la variation du premier- ordre des équations KS prend la forme des équations de Sternheimer [32],

$$(\hat{H}_{KS,k+q} - \varepsilon_{vk}) \partial \mathcal{U}_{vk,q} = -\partial_{k\alpha,q} v_{KS} \mathcal{U}_{vk} \quad (\text{II} - 66)$$

Où v remplaçant l'indice de bande électronique, i indique que seuls les états de valence occupés jouent un rôle. L'équation II - 66 est limitée à $\mathbf{q} \neq 0$. Pour $\mathbf{q} = 0$, on obtient plutôt,

$$(\hat{H}_{KS,k+q} - \varepsilon_{vk}) \partial \mathcal{U}_{vk,q=0} = -[\partial_{k\alpha,q=0} v_{KS} + \langle \mathcal{U}_{vK} | \partial_{k\alpha,q=0} v_{KS} | \mathcal{U}_{vK} \rangle] \mathcal{U}_{vK} \quad (\text{II} - 67)$$

II – 8. 2. Approche et défis informatiques

Pour mettre en œuvre le formalisme élaboré dans la section précédente en termes de calculs pratiques, quelques considérations supplémentaires sont nécessaires.

II – 8. 2. a. Projecteurs et itérations.

En pratique, l'évaluation des équations (II – 66) et (II – 67) pose des problèmes en cas de quasi-dégénérescence $\varepsilon_{v'(k+q)} = \varepsilon_{vk}$ où le côté gauche des équations de Sternheimer devient mal défini. Pour résoudre ce problème, on définit le projecteur sur les états occupés avec le vecteur d'onde $(k + q)$ par $\hat{P}_{k+q}^{occ} = \sum_v |\mathcal{U}_{v(k+q)}\rangle \langle \mathcal{U}_{v(k+q)}|$. Les changements dans les fonctions d'ondes peuvent être notés comme suit,

$$\partial \tilde{u}_{vk,q} = (1 - \hat{P}_{k+q}^{occ}) \partial u_{vk,q} \quad (\text{II} - 68)$$

De sorte que cette variation réécrite de la fonction d'onde ne fait intervenir que des composantes inoccupées [35]. En projetant l'équation (II – 66) sur $(1 - \hat{P}_{k+q}^{occ})$ et en ajoutant $\alpha \hat{P}_{k+q}^{occ} \partial \tilde{u}_{vk,q}$ (α étant un paramètre plus grand que la largeur de bande de valence) - qui est nul par construction - au côté gauche, on obtient,

$$(\hat{H}_{KS,k+q} - \varepsilon_{vk} + \alpha \hat{P}_{k+q}^{occ}) \partial \tilde{u}_{vk,q} = -(1 - \hat{P}_{k+q}^{occ}) \partial_{k\alpha,q} v_{KS} u_{vk} \quad (\text{II} - 69)$$

Maintenant, le côté gauche est bien défini en cas de dégénérescence. La réponse correspondante de la densité électronique [32] est,

$$\partial n_q(r) = 2N_p^{-1} \sum_{vk} u_{vk}^* \partial \tilde{u}_{vk,q} \quad (\text{II} - 70)$$

Où le facteur 2 provient de la symétrie temporelle inverse. Tout comme pour la résolution des équations KS dans la DFT, dans la DFPT, les équations de Sternheimer sont résolues de manière itérative. Tout d'abord, une estimation initiale de la perturbation $\partial_{k\alpha,q} v_{KS}$ - q étant un vecteur d'onde spécifique considéré - est choisie. Ensuite, l'équation (II – 69) est résolue, donnant la densité $\partial n_q(r)$. Cette densité donne le potentiel KS actualisé. La procédure est répétée jusqu'à ce que le résultat soit auto-cohérent, en d'autres termes, jusqu'à ce que les changements de $\partial n_q(r)$ soient convergés dans la tolérance choisie.

II – 8. 2. b. Règle de la somme acoustique.

La perturbation $\partial_{k\alpha,q} v_{KS}$ sert également pour calculer les constantes des forces interatomiques. Cependant, puisque des grilles finies de vecteurs d'onde k sont utilisées, des erreurs numériques peuvent introduire une violation de l'invariance de l'énergie cristalline sous des translations uniformes. Un problème majeur se manifeste dans ce cas $\omega_v(q \rightarrow 0)$ ne tendent pas vers zéro pour les modes acoustiques. Pour s'assurer que les symétries de translation sont respectées, les constantes des forces sont corrigées en imposant la contrainte,

$$\sum_{k'} C_{k\alpha,k'\alpha'}(q=0) = 0 \quad (\text{II} - 71)$$

qui est appelée la règle de la somme acoustique (ASR pour -Acoustic Sum Rule- en anglais), qui doit être évaluée pour toutes les composantes α et α' .

II – 8. 2. c. Implémentation dans ABINIT.

Afin de calculer les phonons, la première étape consiste à effectuer un calcul de l'état fondamental qui donne les fonctions d'onde nécessaires pour pouvoir résoudre l'équation (II – 69). Dans l'étape suivante, les perturbations sont effectuées une par une, pour chaque atome, chaque vecteur q et pour toutes les directions cartésiennes (x, y, z) . La grille de points échantillonnant le vecteur q doit être une sous-grille de la grille de vecteur d'onde k . Par exemple, lorsque la grille de k est $24 \times 24 \times 1$ pour un matériau 2D, une grille pour q de $12 \times 12 \times 1$ peut être choisie. Les éléments de la matrice $e - ph$ sont calculés par l'équation (II – 64). Finalement, les dernières étapes de calcul de couplage des phonons et e-ph dans ABINIT consistent à construire les matrices dynamiques, et par conséquent on peut obtenir des estimations des propriétés isotropiques supraconductrices, telles que la fonction d'Eliashberg, $\alpha^2 F$, et la température critique T_c .

II – 8. 2. d. Le coût de calcul.

Il est évident que les calculs DFPT sont très difficiles à effectuer sur le plan informatique. Afin d'obtenir des résultats précis et bien convergés, il faut utiliser une grille dense de vecteurs d'ondes des phonons q , et pour chacun des points de cette grille, il faut considérer tous les déplacements atomiques, dans les trois directions de l'espace. Ainsi, le nombre de perturbations à traiter est de $3N$, N étant le nombre d'atomes dans la maille primitive. Par conséquent, les calculs DFPT supportent le coût de calcul de $3N \cdot N_q$ itérations ou calculs auto-cohérent SCF (N_q étant le nombre de vecteurs d'onde des phonons). De plus, chacun de ces calculs nécessite également des grilles de k -points très denses pour les vecteurs d'onde des électrons k , afin de décrire correctement les surfaces de Fermi des matériaux considérés. Le coût de calcul augmente davantage avec le nombre d'atomes. Non seulement $3N \cdot N_q$ croît linéairement, mais le coût de chaque calcul SCF augmente également, car il faut prendre en compte davantage d'états électroniques. Étant donné que l'ordre de grandeur des routines DFT est généralement de N^3 , l'ordre de grandeur des routines DFPT est N^4 . Cela conduit à des restrictions dans les tailles de système qui peuvent être étudiés. Pour certains matériaux qui sont constitués de noyaux lourds, le couplage spin-orbite (SOC) est considérable et doit être pris en compte. L'introduction de

Chapitre II : Fondements théoriques de la DFT

SOC, double le nombre d'équations KS, puisque la dégénérescence du spin est élevée. Cela augmente encore le coût de calcul. Heureusement, la DFPT peut être traitée de manière efficace par un calcul informatique parallèle, car les équations de Sternheimer peuvent être résolues indépendamment pour chaque k -point (et chaque bande, si nécessaire).

II – 9. Conclusion.

Nous avons commencé ce deuxième chapitre par les postulats théoriques et les principes fondamentaux sur lesquels est basée la DFT qui est une approche théorique exacte, mais pour la rendre pratique, nous avons montré que quelques approximations sont inévitables. Ces approximations sont regroupées dans des packages appelés méthodes DFT, qui ont l'avantage d'être précis, rapides et moins gourmands du point de vue informatique.

Dans la suite de chapitre, nous avons évoqué le modèle de la dynamique de réseau. Nous avons montré comment calculer les éléments de la matrice dynamique dans le cadre de l'approximation harmonique. Nous avons aussi étudié les quantas de l'énergie de vibration c'est-à-dire les phonons et leurs interactions avec les électrons. Ces interactions sont à l'origine des propriétés thermodynamiques des matériaux cristallins.

A la fin de ce chapitre, nous avons exposé le formalisme utilisé dans le cadre de la DFT dans le cas d'une perturbation de réseau.

References

- [1] A. Sena, Density functional theory studies of surface interactions and electron transfer in porphyrins and other molecules, University College London, thesis of doctor of philosophy, (2010).
- [2] B. Houchmandzadeh, Le calcul variationnel, Mathématique pour la physique, (p.139-157. <https://www-liphy.ujf-grenoble.fr/pagesperso/braham/Math/math.htm>), Université Grenoble-Alpes, (2020).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the quantum of molecules, Ann. Physik 84, (1927)458.
- [4] H. Hay, Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO₂ et B₂O₃ par méthodes ab initio, Université Pierre et Marie Curie, (2016).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc. 24, 89, (1928).
- [6] R.F. Nalewajski, J.A. A. Lonso, L.C. Balbis, A. Berces, R.O. Jones, V. Sahni, T. Ziegler, Density functional theory iii interpretation, atoms, molecules and clusters, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 74-644622 0340-1022, (1996).
- [7] M.R. Dreizler, J. Providecia, Density functional methods in physics, Plenum Press 10013, (1985).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review 136, 3B, B864. 12, 15, (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review 140, A1133. 12, 16, 4A (1965).
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett, 566–56945, (Aug 1980).
- [11] J.M. Seminario, P. Politzer, Z.B. Maksic Ruder, Recent developments and applications of modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry, 9780080540399, (1996).
- [12] D. John, M. Wills, M. Alouani, P. Anderson, A. Delin, O. Eriksson, O. Leksii, Full-potential electronic structure method energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory, Springer Series in Solid-State Sciences 167, 978-3-642-15144-6, (2010).
- [13] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO₂, and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density Functionals, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [14] A. D. Becke, J. Chem. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, Phys. 9827, 75, 5648 (1993).
- [15] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37, 27, 75, 785 (1988).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, Phys. Rev B 54, 16533, (1996).
- [17] V.F. Bloch, Über die quanten mechanik der elektronen in kristall gittern, Z. Phys. 52, (1928).
- [18] B. Meyer, The pseudopotential plane wave approach, NIC Series 31, 3-00-017350-1 71-83, (2006).
- [19] M. Schülter D. R. Hamann and C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters, 43(20) :1494—1497, (1979).
- [20] D. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett., 48:1425, (1982).
- [21] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Physics Review 51, 846, (1937).

- [22] A. Einstein, “Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme”, In: Ann. Phys. pp. 180–190 (cit. on p. 7), 22 (1907).
- [23] P. Debye, “Zur Theorie der spezifischen Wärme”, In: Ann. Phys. 344, pp. 789–839, DOI: 10.1002/andp.19123441404 (cit. on p. 7), 14 (1912).
- [24] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems”, In: J. Phys. Soc, p. 570, Japan 12 (1957). DOI: doi :10.1143/JPSJ.12.570 (cit on p. 25).
- [25] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem”. In: Reports on Progress in Physics 29 (1966), DOI: doi:10.1088/0034-4885/29/1/306 (cit on p. 25).
- [26] C. Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons, 8^{ème} edition, (2005).
- [27] N. Ashcroft and N. Mermin, Solid state physics, Harcourt College Publishers, (1976).
- [28] M. A. Strosio and M. Dutta, Phonons in nanostructures, Cambridge University Press, (2001).
- [29] E. Mariani and F. von Oppen, Flexural Phonons in Free-Standing Graphene, Phys. Rev. Lett.100, 076801, (2008).
- [30] S. K. Pati, T. Enoki, and C. N. R. Rao, Graphene and Its Fascinating Attributes, World Scientific, (2011).
- [31] G. Grimvall, The electron-phonon interaction, North Holland Publishing Co. (Amsterdam), (1981).
- [32] F. Giustino, Electron-phonon interactions from first principles, Rev. Mod. Phys. 89, 015003, (2017).
- [33] S. Baroni, S. d. Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Reviews of Modern Physics, 73:515–562, (2001).
- [34] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa. Green’s function approach to linear response in solids. Phys. Rev. Lett., 58(18):1861–1864, (1987).
- [35] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, Ab-initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, Phys. Rev. B 43,7231, (1991).

Chapitre III

Résultats et discussions : Le composé CaH_6

III – 1. Introduction

Se basant sur les équations théoriques exposées à la fin de chapitre I qui montrent, que selon la théorie BCS, la T_c est proportionnelle aux fréquences caractéristiques des phonons Eq I - 35, on peut donc déduire que l'hydrogène métallique peut avoir une valeur élevée de T_c : pour un métal aussi léger, la fréquence caractéristique des phonons est élevée et la T_c peut également être assez élevée. Ce résultat ne s'applique pas seulement à l'hydrogène pur mais aussi aux hydrures, c'est-à-dire aux matériaux contenant de l'hydrogène comme l'un de leurs composants [1]. La présence d'hydrogène entraîne l'apparition de modes phonons optiques à hautes fréquences, alors que les ions lourds fournissent des modes acoustiques supplémentaires qui contribuent également à l'appariement. De plus, la métallisation de ces composés ne nécessite pas de pressions extrêmement élevées. En fait, les hydrures sont des matériaux encore plus prometteurs que l'hydrogène métallique pur. En effet, la présence de plus d'un ion dans la cellule unitaire, dans ce cas un ion d'hydrogène supplémentaire, conduit à l'apparition de fréquences élevées. Cette dernière caractéristique est prometteuse pour un état supraconducteur probable.

III - 2. Généralités sur les hydrures

Les hydrures sont des composés binaires de la forme MH_x ou $x = 0,5 - 3$, dans lesquels l'hydrogène est uni à un élément plus électronégatif. En effet, à cause de cette différence d'électronégativité, l'hydrogène a tendance à attirer les électrons de métal et à prendre une charge apparente négative pour former ainsi une liaison MH plus au moins forte. Selon la force de cette liaison, les hydrures métalliques sont classés en trois catégories [2, 3],

- Les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.
- Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.

Les hydrures dont nous avons étudié quelques propriétés sont de la famille des hydrures alcalinoterreux.

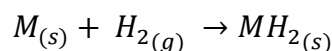
Chapitre IV : Le composé MgH₆

Le tableau III.1, illustre la classification des familles des hydrures.

Tableau III.1 : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés [4].

Tableau périodique des hydrures binaires supraconducteurs																			
H																			He
LiH ₆ 82	BeH ₂ 44											BH 21	C	N	O	F	Ne		
Na	MgH ₄ 30											AlH ₃ 140	SiH ₄ -20	PH ₃ 90	SH ₂ 200	Cl	Ar		
KH ₁₀ 140	CaH ₆ 235	ScH ₉ 233	TiH ₁₄ 54	VH ₈ 72	CrH ₃ 81	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	GaH ₃ 123	GeH ₄ 220	AsH ₄ 90	SeH ₃ 120	BrH ₂ 12	Kr		
Rb	SrH ₁₀ 259	YH ₁₀ 240	ZrH ₁₄ 88	NbH ₄ 47	Mo	TcH ₂ 11	RuH ₃ 1.3	RhH 2.5	PdH 5	Ag	Cd	InH ₃ 41	SnH ₁₄ 90	SbH ₄ 95	TeH ₄ 100	IH ₂ 30	XeH 29		
Cs	BaH ₆ 38		HfH ₂ 76	TaH ₆ 136	WH ₅ 60	Re	OsH 2	IrH 7	PtH 25	AuH 21	Hg	Tl	PbH ₈ 107	BiH ₅ 110	PoH ₄ 50	At	Rn		
FrH ₇ 63	RaH ₁₂ 116		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
Lanthanides		LaH ₁₀ 250	CeH ₈ 117	PrH ₈ 31	NdH ₈ 6	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	HoH ₄ 37	ErH ₁₅ 30	TmH ₈ 21	Yb	LuH ₁₂ 7			
Actinides		AcH ₁₀ 250	ThH ₁₀ 170	PaH ₉ 62	UH ₈ 35	NpH ₇ 10	Pu	AmH ₈ 0.3	CmH ₈ 0.9	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Avec l'hydrogène moléculaire, les alcalino-terreux (à l'exception de Be) conduisent aux hydrures (MH₂) selon la réaction suivante :



Néanmoins, un hydrure ne peut se former que si certaines règles sont respectées [5,6] :

- Pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de 2,1 Å.
- Le site qui accueille l'hydrogène (en général de symétrie tétraédrique, mais aussi octaédrique voire triangulaire dans le cas des terres rares) doit avoir un rayon sphérique minimal de 0,4 Å.
- Deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir un ion hydrure simultanément

Chapitre IV : Le composé MgH_6

- Lorsque plus d'un site satisfait à la condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale.
- Les sites les plus gros seront occupés en priorité sauf s'ils transgressent une des règles précédentes (remarque : des sites trop volumineux ne permettront pas la formation d'hydrures stables).

L'insertion de l'hydrogène dans le cristal conduit à une dilatation de la maille et donc à une augmentation du volume de celle-ci. Chose qui va modifier les propriétés physiques de l'hydruire.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué des calculs des propriétés structurales, mécaniques et vibrationnelles des composés CaH_6 et MgH_6 , qui sont des hydrures alcalino-terreux. Les deux composés sont similaires et cristallisent pour la gamme de pression choisie, dans la structure cI14 .

III – 3. Le composé CaH_6

Le composé CaH_6 comme le montre la figure III-1, a une structure cubique centrée BCC et appartient au groupe spatial N°229 (Im-3m , CI14 selon le symbole de Pearson), ou la maille élémentaire contient un atome Ca dans la position (0,0,0) ainsi que six atomes H qui occupent les positions suivantes :

$(1/2, 3/4, 1/4)$; $(1/2, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 1/2, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 1/2)$; $(3/4, 1/2, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/2)$.

Avant d'entamer les calculs des différentes propriétés, nous avons effectué des tests de convergence dans le but de déterminer l'énergie de coupure et le pas d'échantillonnage de la grille de k-points. Après une longue série de tests, nous avons opté pour une valeur de 80 Ha pour $E_{\text{cut-off}}$ avec une précision de 1.42×10^{-14} et une grille de k-points $6 \times 6 \times 6$, en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack.

La figue III-1 montre que les atomes d'hydrogène forment une cage avec des atomes interstitiels de Ca à l'intérieur.

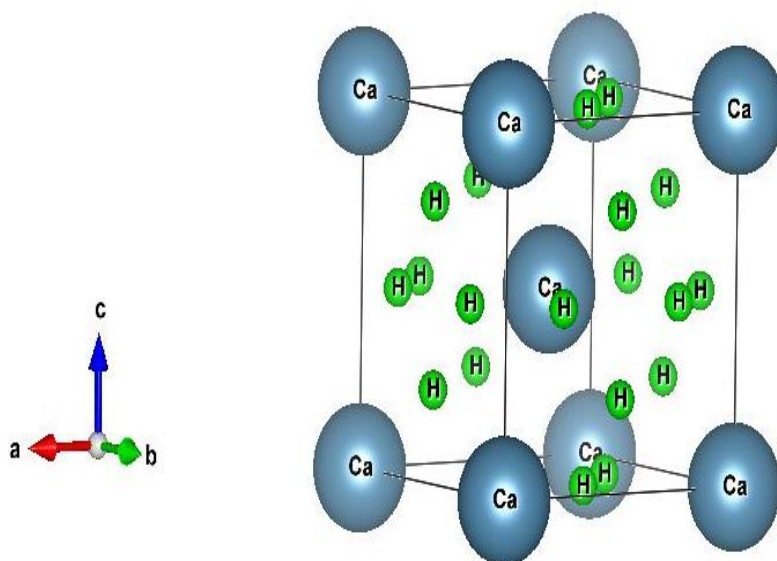


Figure III.1 : Structure cristalline de CaH_6 [7].

III – 4. Détails de calcul

Dans ce travail, nous proposons de déterminer les propriétés structurales, mécaniques et vibratoires de composé CaH_6 pour une gamme de pression variant de 100 GPa à 450 GPa. Ainsi, nous utilisons les fréquences des phonons obtenues pour évaluer la température de transition du composé. Les calculs ont été effectués à l'aide du code ABINIT [8] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA), la version de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est utilisée [9]. Pour mieux représenter les interactions entre les électrons de valence et les électrons de cœur d'un côté et le noyau de l'autre côté, nous avons utilisé pour les atomes H et Ca les pseudo-potentiels à normes conservées de Troullier-Martins [10]. Nos calculs ont été effectués en utilisant une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k selon la méthode de Monkhorst et Pack [11], et une base d'ondes planes paramétrée par une énergie de coupure de 80 Ha ($E_{\text{cut-off}} \approx 2177$ eV).

Afin de déterminer le couplage électron-phonon (EPC) et les propriétés vibrationnelles du composé sujet d'étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT) [12] introduit dans ABINIT. L'état $1s$ est considéré comme électron de valence pour l'atome d'hydrogène et les états $3p^6 4s^2$ pour l'atome Ca.

Chapitre IV : Le composé MgH₆

III - 4. 1. Les propriétés structurales

L'étape fondamentale de notre calcul est la détermination du paramètre de structure d'équilibre. Pour ce faire, la courbe d'énergie en fonction du volume adoptant l'équation d'état de Murnaghan III-1 est fittée (ajustée), et l'équation d'état de la pression III-2 [13].

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (III - 1)$$

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \quad (III - 2)$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement, l'énergie totale à l'état fondamental, le module de compression et le volume d'équilibre. Le paramètre B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. La figure III.2 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

L'ajustement (fitting) de la courbe précédente, nous permet d'obtenir les valeurs : 3.521 Å, 137.34 GPa et 3.7 de la constante de réseau a_0 , du module de compression B_0 et de sa dérivée B'_0 respectivement. Le paramètre de réseau optimisé est en accord étroit avec la valeur théorique de 3,501 Å calculée par Wang et al. [7].

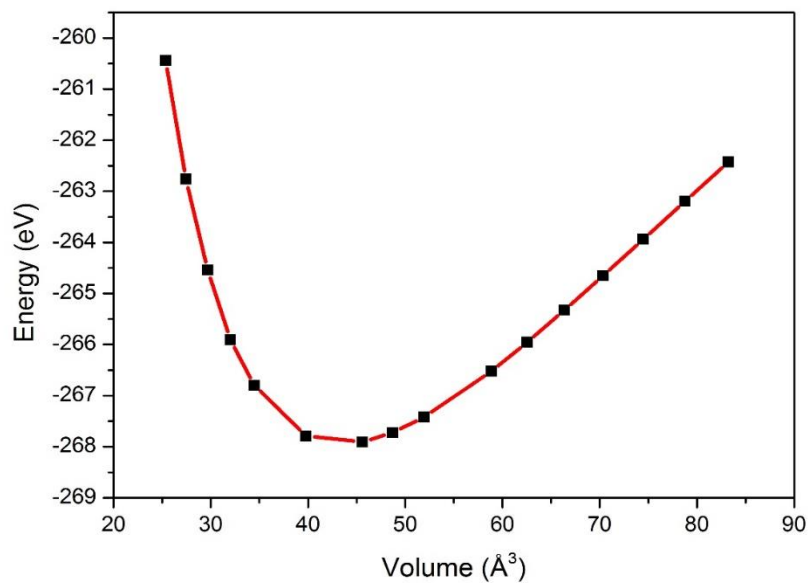


Figure III. 2 : L'énergie totale en fonction de volume.

III - 4. 2. Les propriétés élastiques

Dans le but d'étudier la stabilité mécanique de notre composé et en tirant profit de la symétrie cubique de sa structure, nous avons calculé les constantes élastiques en fonction de la pression C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante C_{11} est la mesure de la résistance à la déformation due à une contrainte appliquée suivant la direction $\langle 100 \rangle$ sur les plans (100), (010) et (001). C_{44} est la mesure à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les mêmes plans. C_{12} est la constante dont le module de compression B_0 on en dépend. La variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour une gamme de pression variant de 100 à 450 GPa est illustrée par la figure III.3.

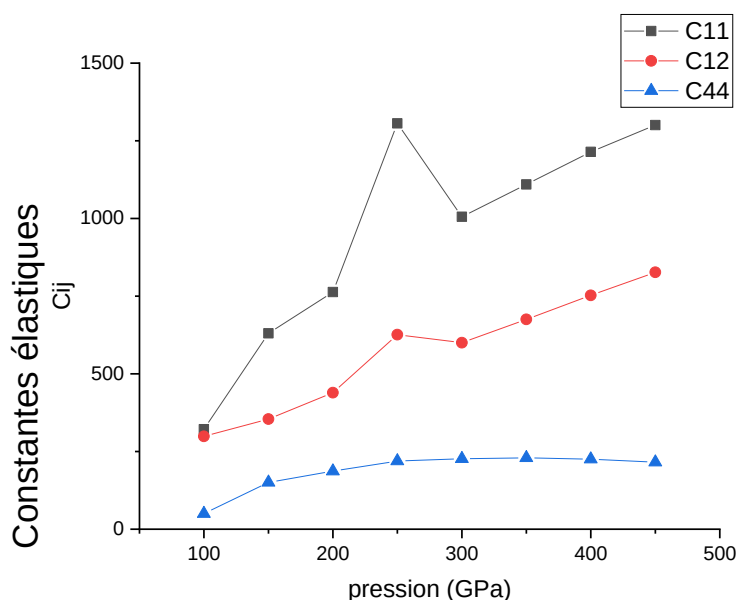


Figure III. 3 : Les constantes élastiques en fonction de la pression P , pour $100 \text{ GPa} \leq P \leq 450 \text{ GPa}$.

Les critères de la stabilité mécanique d'un matériau ont été formulés par M. Born et K. Huang à la référence [14]. Ils ont montré qu'en soumettant l'énergie interne d'un cristal à une contrainte et en exigeant que la courbe de l'énergie soit convexe, il est possible d'obtenir les critères de stabilité en fonctions des constantes élastiques.

Pour une structure cubique soumise à une pression isotrope P (i.e. pression hydrostatique), les critères généralisés de la stabilité mécanique sont,

$$\begin{cases} M_1 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \\ M_2 = C_{44} - P > 0 \\ M_3 = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} - P > 0 \end{cases} \quad (III - 2)$$

Nos calculs mettent en évidence que l'un des critères de stabilité n'est pas vérifié. Comme il apparaît dans le tableau III.2, la quantité $M_2 = C_{44} - P$ présente des valeurs négatives se référant à l'instabilité de cisaillement. Sur le tableau III.2 on a présenté le résultat du calcul des trois critères cités à l'équation III - 2.

Tableau III. 2 donnant les valeurs de M_1 , M_2 et M_3 pour les différentes valeurs de pression

Pression	$M_1(GPa)$	$M_2(GPa)$	$M_3(GPa)$
100	302,58	-49,71	11,25
150	400,17	-9,23	138,75
200	492,96	-13,25	162,74
250	738,81	-30,58	341,59
300	667,37	-73,34	203,58
350	747,36	-120,34	218,12
400	829,31	-174,79	231,97
450	905,44	-234,3	238,11

III - 4. 3. Les propriétés vibrationnelles

Les propriétés thermiques, optiques et certains paramètres dynamiques comme par exemple la constante λ de couplage électron-phonon des matériaux, sont déduits de la courbe de dispersion des phonons. La courbe de dispersion des phonons est un diagramme traçant les fréquences $\omega(q, \nu)$ des différents modes des phonons en fonction des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, qui sont dans notre cas Γ , H, N et P, ou q étant un vecteur d'onde et ν est le mode de phonon. Nous présentons dans les figures III.4, III.5, III.6 et III.7, les courbes de dispersion des phonons de CaH₆ pour différentes valeurs de pression dans les directions de haute symétrie.

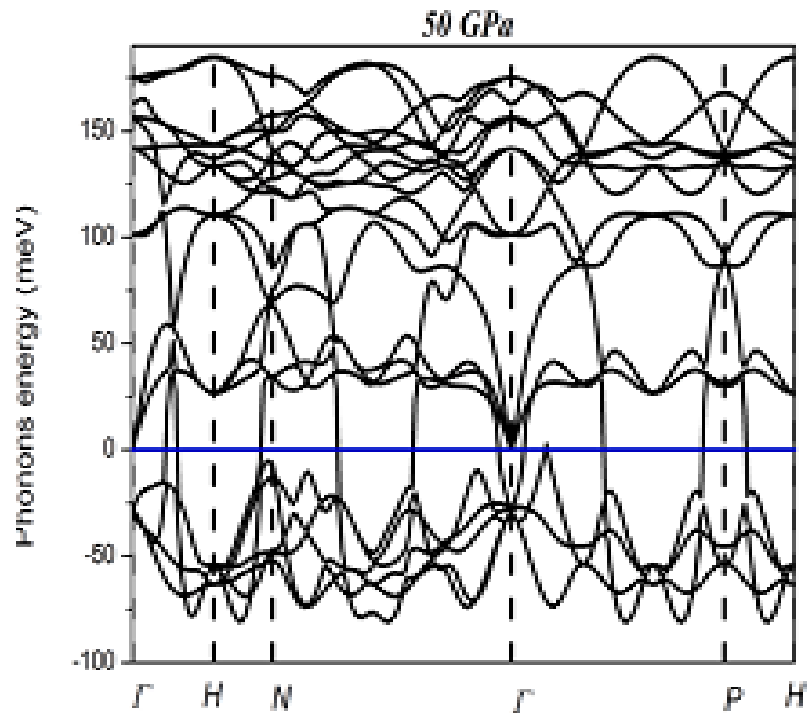


Figure III. 4 : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P=50\text{GPa}$

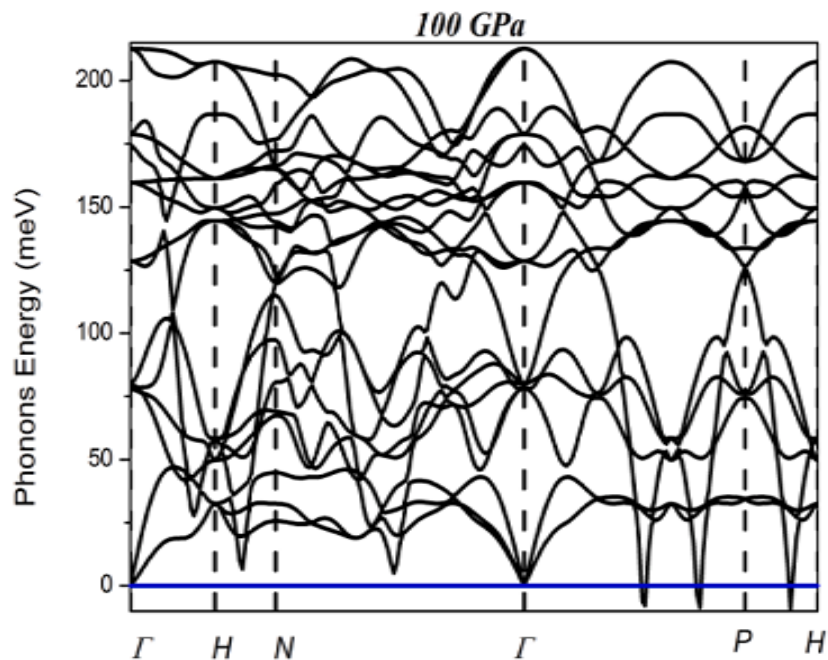


Figure III.5 : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 100\text{GPa}$

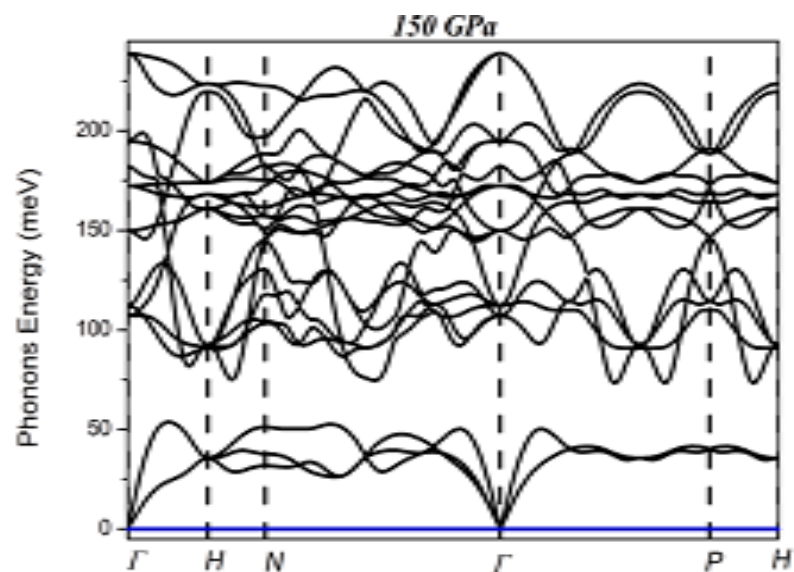


Figure III. 6 : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 150 \text{ GPa}$

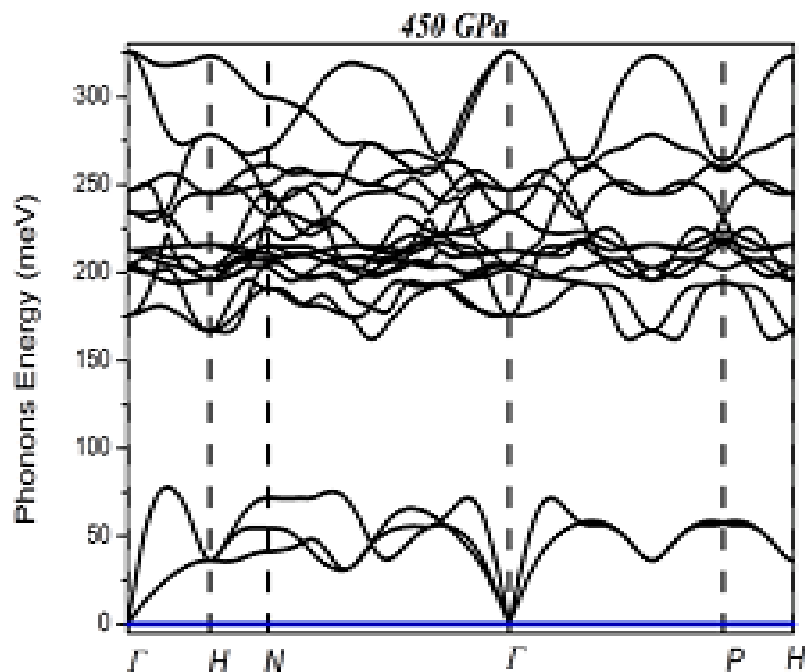


Figure III. 7 : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 450 \text{ GPa}$

A des pressions de 50 GPa et 100 GPa, les résultats obtenus montrent l'existence de fréquences imaginaires. Ce résultat remet en question la stabilité thermodynamique du CaH_6 à ces contraintes. L'inexistence de fréquences négatives à des pressions allant de 150 à 450 GPa indique que le composé est dynamiquement stable. Le dernier résultat est en accord avec l'étude

Chapitre IV : Le composé MgH₆

théorique de la référence [7]. Ainsi, nous remarquons l'émergence d'un gap entre les modes optique et acoustique lorsque le composé devient thermodynamiquement stable. Les valeurs de gap augmentent progressivement avec l'augmentation de la contrainte.

L'augmentation de la pression amène la structure vers un état de stabilité dynamique. Pour trouver un seuil de fréquence qui correspond à la stabilité dynamique, la variation de la fréquence des phonons en fonction de la pression est tracée et reportée à la figure III. 8.

La courbe montre que les fréquences imaginaires disparaissent complètement aux pressions supérieures à 150 GPa.

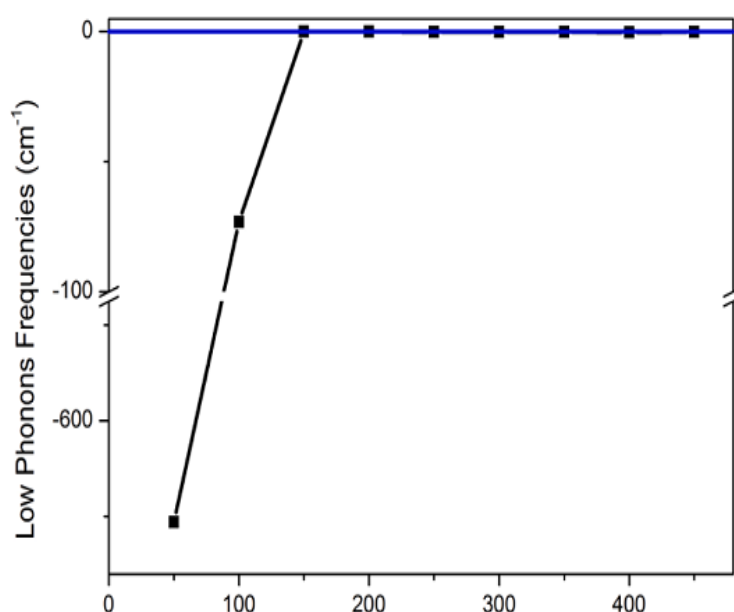


Figure III.8 : Le seuil de fréquence qui correspond à la stabilité dynamique

III – 4. 4. La constante de couplage électron phonon

Comme a été étudié dans le chapitre I et selon la théorie de Migdal-Eliashberg [15,16], la supraconductivité est décrite par plusieurs quantités caractéristiques. La plus importante est la constante de couplage électron-phonon (EPC) λ , donnée par l'expression suivante :

$$\lambda(\omega) = 2 \int_0^\infty d\omega' \omega'^{-1} \alpha^2 F(\omega') \quad (III - 3)$$

Où ω est la fréquence des phonons et $\alpha^2 F(\omega')$ est la fonction spectrale d'Eliashberg définie par,

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{\rho_0} \sum_{kk'} |g_{kk'}|^2 \rho_{k-k'}^{ph}(\omega) \delta(\mu - \varepsilon_k) \delta(\mu - \varepsilon_{k'}) \quad (III - 4)$$

Ici, ρ_0 est la densité d'états au niveau de Fermi, $g_{kk'}$ sont les éléments de la matrice électron-phonon, $\rho_{k-k'}^{ph}(\omega)$ est la fonction spectrale des phonons, μ est le potentiel chimique et ε_k est l'énergie d'un état électronique correspondant au vecteur d'onde k . Les calculs de la constante de couplage électron-phonon sont illustrés par la courbe de la figure III.6. Les valeurs obtenues de λ montrent que le couplage électron-phonon est fort, ceci indique que le matériau est caractérisé par une température de transition élevée.

La variation de λ dépend principalement de la rigidité du réseau, comme le montre la figure (III.9), car la constante de couplage diminue d'environ 66% lors de l'augmentation de la pression de 150 à 350 GPa.

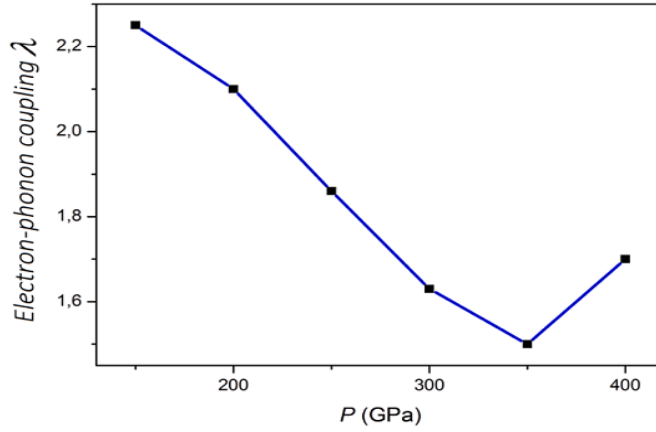


Figure III.6 : La variation de la constante de couplage en fonction de la pression

III - 4. 5. La température critique

Après une longue série de calculs de couplage électron-phonon pour le composé CaH₆ et malgré le fait que sa stabilité mécanique n'a pas pu être prouvée avec certitude, nous avons calculé la température critique T_c au moins pour la gamme de pressions qui ont été utilisés dans l'étude de la référence [7]. La température de transition de l'état normal à l'état supraconducteur est estimée en résolvant numériquement les équations d'Eliashberg et en utilisant la formule vue au chapitre I de McMillan-Allen-Dynes [20,21] suivante :

$$T_c = \frac{\hbar \omega_{log}}{1.2 K_B} \exp \left(- \frac{1.04(1 + \lambda_{tot})}{\lambda_{tot} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{tot})} \right) \quad (III - 5)$$

Chapitre IV : Le composé MgH_6

Avec une valeur de potentiel de Coulomb $\mu^* = 0,13$ le tableau III.3 montre les résultats obtenus.

Tableau III.3 : Les pressions appliquées et les températures de transition correspondantes pour $\mu^* = 0,13$ Ha

Pression (GPa)	T _c (°K)	
	Nos calculs	Autres [7]
150	162.4	220
200	180.14	201
250	178.47	187
300	163.78	--
350	153.4	--
400	150.57	--

Les valeurs de T_c montrent un comportement ascendant à des pressions de 150 et 200 GPa, puis elles commencent à diminuer pour des pressions plus élevées.

III – 5. Conclusion

Notre objectif principal dans ce travail était de reconsidérer la stabilité mécanique et dynamique du CaH_6 en phase cI14. A l'aide d'un calcul théorique basé sur les premiers principes, la référence [7] prétend et prouve la stabilité du composé dans cette phase à partir de 150 GPa par l'absence de fréquences imaginaires dans l'ensemble de la ZB. De plus, la référence [17] a confirmé expérimentalement que le composé n'est jamais stable pour des pressions inférieures à 180 GPa. Pour cette raison, nous avons effectué les calculs de premiers principes basés sur la DFT en utilisant le potentiel d'échange-corrélation GGA-PBE. Les calculs des constantes élastiques à différentes pressions ont indiqué l'instabilité mécanique de CaH_6 dans la phase cI14 selon les critères de stabilité mécanique. L'étude des propriétés vibratoires a montré des fréquences de phonons positives pour les pressions supérieures à 150 GPa, ce qui indique la stabilité dynamique du composé. Nous avons aussi calculé la constante de couplage électron-phonon de composé CaH_6 et les résultats montrent que sa valeur varie entre 1,6 et 2,1 dans la gamme de pression entre 200 GPa et 300 GPa qui est une valeur assez importante puisque la température de transition en dépend.

References

- [1] N.W Ashcroft, Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? Phys. Rev. Lett. 92, 187002, (2004).
- [2] G.G. Libowitz, “The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides”, Ed. W.A.Benjamin, Inc, New-York, (1965).

Chapitre IV : Le composé MgH₆

- [3] T.R.P. Gibb Jr., "Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem.", Ed. Inter-science Publishers, Inc, New-York, (1965).
- [4] M. Pasturel, "Modification par hydruration des propriétés structurale set physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni,Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) '", Université de Bordeaux I, thèse de doctorat, (2004).
- [5] D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker, C. Brink," Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the AB₂ Friauf-Laves phases '", Less-Common Met., 68, (1979).
- [6] D.G. Westlake, " Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations'", Less Common Met., 90-251, (1983).
- [7] H. Wang, S. T. John, K. Tanaka, T. Iitaka and Y. Ma,"Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures" Proc. Nati.Acad. Sci., vol 109, n°17, 6463-6466, (2012).
- [8] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allian, Z. Kristallogr, " First-principle studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties, Kristallographie-Crystalline Materials, 220, 558, (2005).
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, " Generalized gradient approximation made simple",Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [10] N. Trouilliers, J.L. Martins, Phys. Rev. B. 43, 1993, (1991).
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B. 8, 5747, (1973).
- [12] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73, 515–562, (2001).
- [13] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, "Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America",30, 244–247, (1944).
- [14] M. Born, K. Huang, Dynamic Theory of Cristal lattices, Oxford classic Texts in the Physical Sciences, Oxford University Press, (1988).
- [15] A.B. Migdal, Sov. Phys. JETP. 34, 996, (1958).
- [16] G.M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP. 11, 696, (1960).
- [17] S. Besedin, M.I. Eremets, I.Troyan, , Irodova A., Akademika Kurchatova, "Search for CaH₆ in X-ray diffraction measurements at pressures up 200 GPa", pl. 1, 123182, Moscow, Russia (2018).

Chapitre IV

Résultats et Discussions : Le composé MgH_6

Chapitre IV : Le composé MgH_6

Sommaire

IV – 1. Introduction

IV – 2. Détails de calcul

IV – 3. Les propriétés structurales

IV – 4. Les propriétés élastiques

IV – 5. Les propriétés vibrationnelles

IV – 6. La température de transition de MgH_6

IV – 7. Conclusion

IV – 1. Introduction

Le magnésium Mg comme le calcium Ca sont des alcalinoterreux qui sont les éléments de la deuxième colonne du tableau périodique, donc ils ont des caractéristiques similaires. Cette coappartenance nous a motivé pour refaire les calculs des mêmes propriétés physiques de CaH_6 , pour le composé MgH_6 , en utilisant les mêmes moyens et méthodes. La figure (IV-1) montre que les deux composés adoptent la même structure cristalline et même groupe d'espace ($-3m$, $CI14$ selon le symbole de PearsonN°229) [1].

IV – 2. Détails de calcul

Nous avons utilisé le code ABINIT [2], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité afin de déterminer les propriétés structurales, mécaniques et vibratoires du composé MgH_6 pour la même gamme de pression utilisée pour le composé CaH_6 (de 100 GPa à 450 GPa). Les fréquences des phonons ainsi obtenues du calcul des propriétés vibratoires, sont utilisées pour évaluer les températures de transition de notre composé. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA), la version de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est utilisée [3]. Pour mieux représenter les interactions entre les électrons de valence et les électrons de cœur d'un côté et le noyau de l'autre côté, nous avons utilisé pour les atomes H et Mg les pseudo-potentiels à normes conservées de Troullier-Martins [4].

Afin de déterminer le couplage électron-phonon (EPC) et les propriétés vibrationnelles de MgH_6 , nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT) [5] introduit dans ABINIT. L'état $1s$ est considéré comme électron de valence pour l'atome d'hydrogène et les états $3s^2$ pour l'atome Mg.

Chapitre IV : Le composé MgH₆

Le composé MgH₆ comme le montre la figure (IV-1), a une structure cubique centrée BCC ou la maille élémentaire contient un atome Mg dans la position (0,0,0) ainsi que six atomes H qui occupent les positions suivantes :

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right).$$

Nous avons effectué des tests de convergence dans le but de déterminer l'énergie de coupure et le pas d'échantillonnage de la grille de k-points. Après une longue série de tests, nous avons opté pour une valeur de 80 Ha pour $E_{\text{cut-off}}$ avec une précision de 1.42×10^{-14} et une grille de k-points $6 \times 6 \times 6$, en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack.

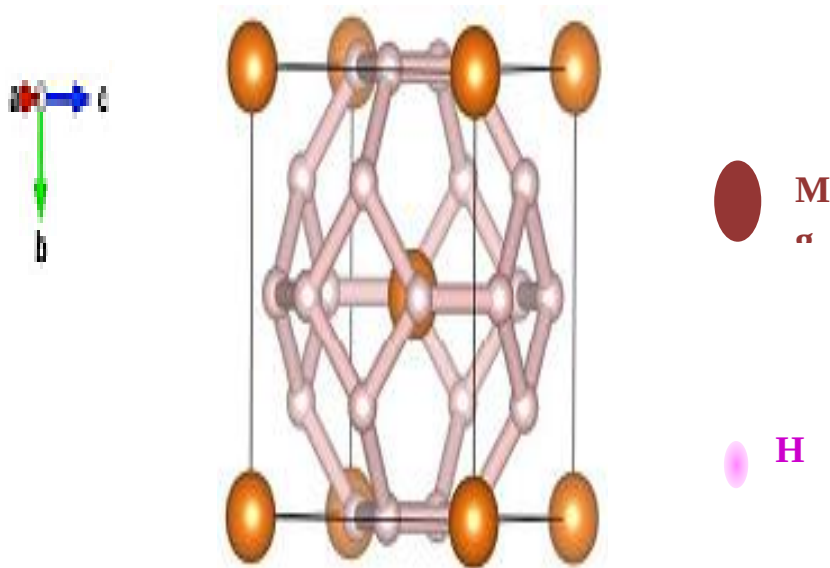


Figure IV.1 : Structure cristalline de MgH₆[1].

IV – 3. Les propriétés structurales

Nous avons tracé la courbe de l'énergie totale en fonction du volume. Cette courbe est fittée (ajustée) en adoptant l'équation d'état de Murnaghan [6] figure IV-2.

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{IV} - 1)$$

Chapitre IV : Le composé MgH_6

où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement, l'énergie totale à l'état fondamental, le module de compression, et le volume d'équilibre. Le paramètre B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre.

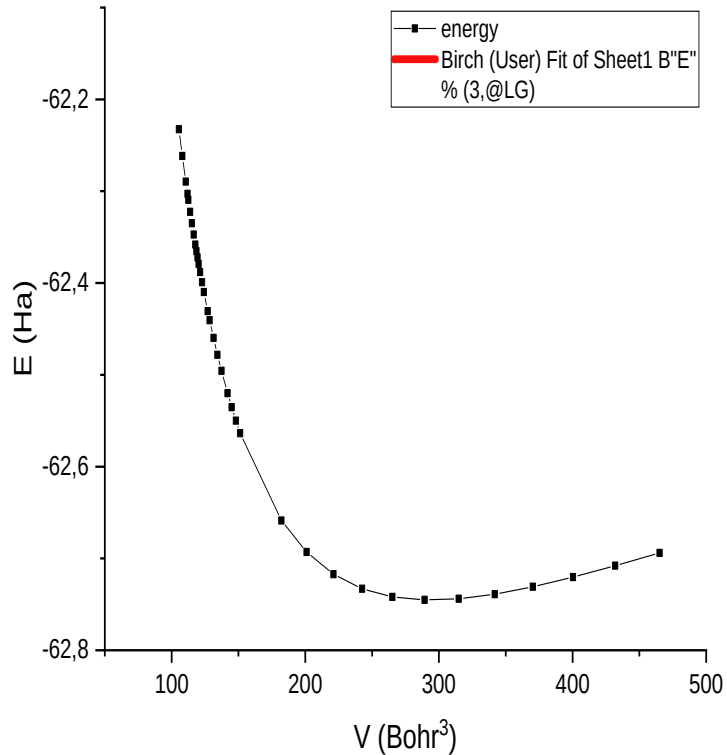


Figure IV.2 : La courbe de l'énergie totale en fonction de volume et son ajustement en adoptant l'équation de Murnaghan.

La valeur obtenue de la constante du réseau a_0 (paramètre de maille) est 3,49 Å. Cette valeur est en accord étroit avec la valeur théorique de 3,501 Å [1].

IV – 4. Les propriétés élastiques

Les variations des constantes élastiques en fonction de la pression sont représentées sur la figure IV-3.

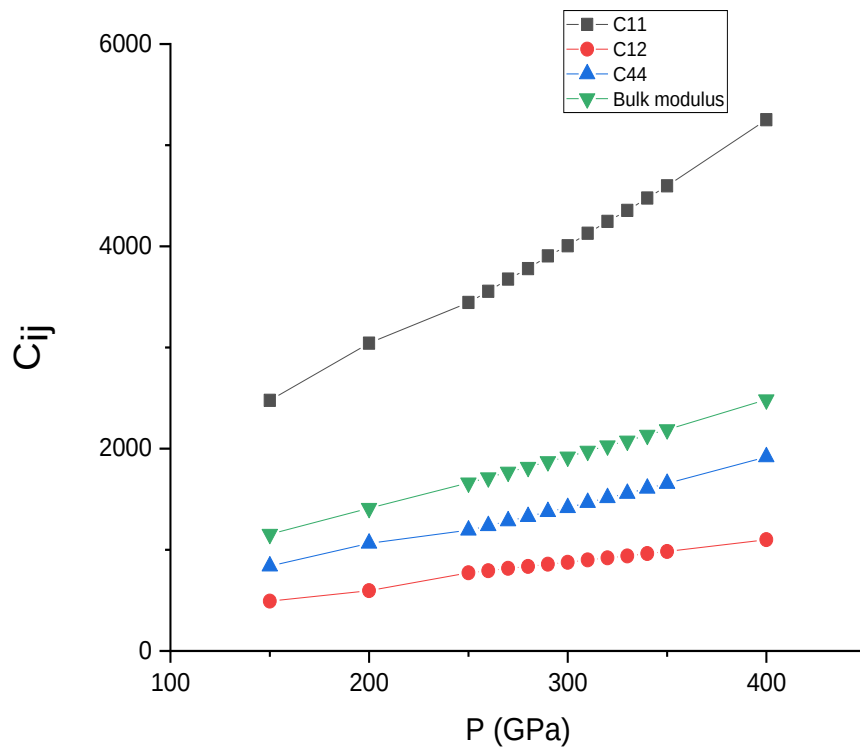


Figure IV.3 : Les constantes élastiques en fonction de la pression P , pour $150 \text{ GPa} \leq P \leq 400 \text{ GPa}$.

Tableau IV.1 : Les valeurs de B_0, M_1, M_2 et M_3 pour les différentes valeurs de pression

Pression (GPa)	B_0 (GPa)	M_1 (GPa)	M_2 (GPa)	M_3 (GPa)
150	1153.95	1203,95	689.05	841.95
200	1411.64	1478,30	865.26	1023.37
250	1662.67	1746	943.48	1086.28
300	1918.65	2018,65	1116.22	1264.42
350	2188.33	2305	1304.65	1456.87
400	2483.85	2617,18	1518.86	1675.37

Comme il apparaît dans le tableau IV.1, les quantités M_1, M_2 et M_3 sont toutes positives traduisant une bonne stabilité mécanique.

IV – 5. Les propriétés vibrationnelles

Nos calculs de la dispersion des phonons le long du chemin reliant les points de haute symétrie dans la zone de Brouillon, utilisent le package de la DFPT (Density-Functional Perturbation Theory) introduit dans ABINIT. Ces calculs permettent d'obtenir des fréquences de phonons pour différentes valeurs de paramètres de maille qui correspondent à certaines valeurs de pression s'étendant de 150 à 400 GPa. Dans ce cas, nous ne nous sommes pas intéressés aux contributions atomiques. Les figures IV-4 (a,b,c,d,e,f,g,h,i) illustrent les différentes structures des bandes des phonons pour la gamme de pressions utilisée.

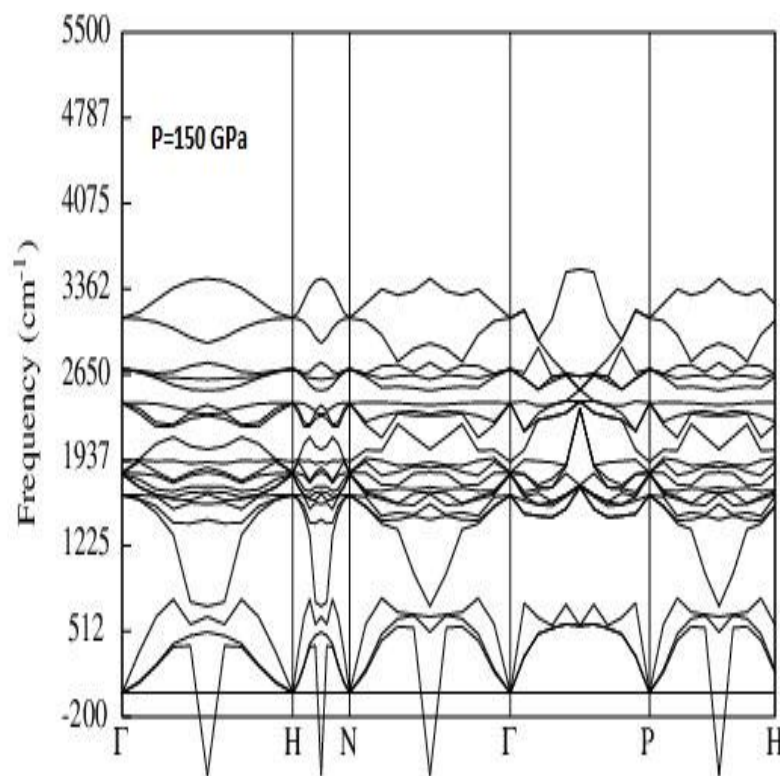


Figure IV.4 (a) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 150 \text{ GPa}$

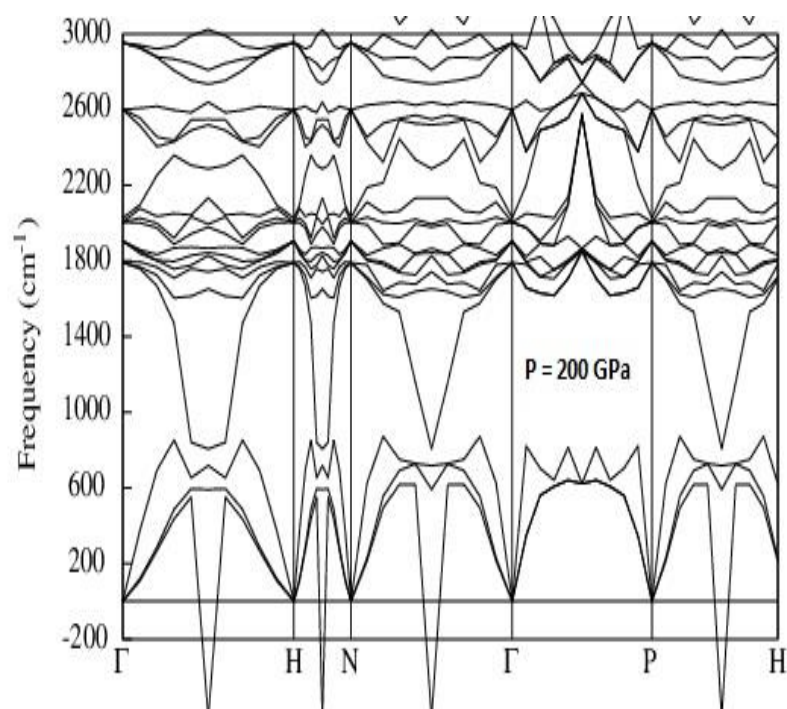


Figure IV.4 (b) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 200 \text{ GPa}$

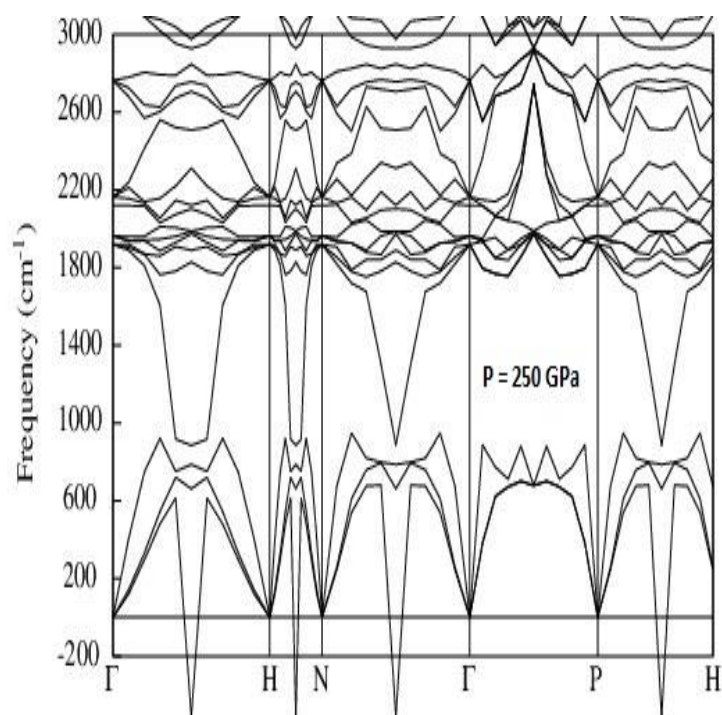


Figure IV.4 (c) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 250 \text{ GPa}$

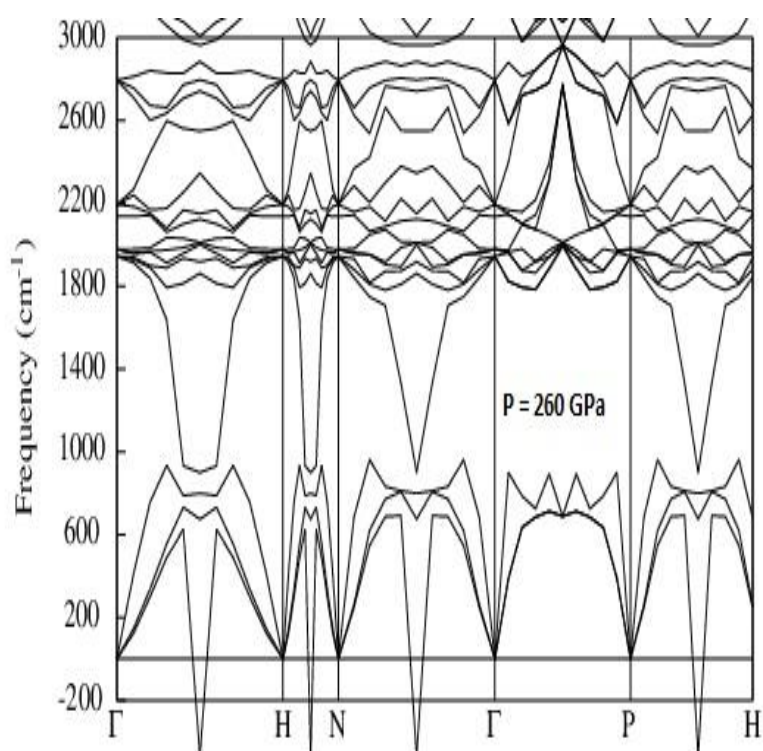


Figure IV.4 (d) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 260 \text{ GPa}$

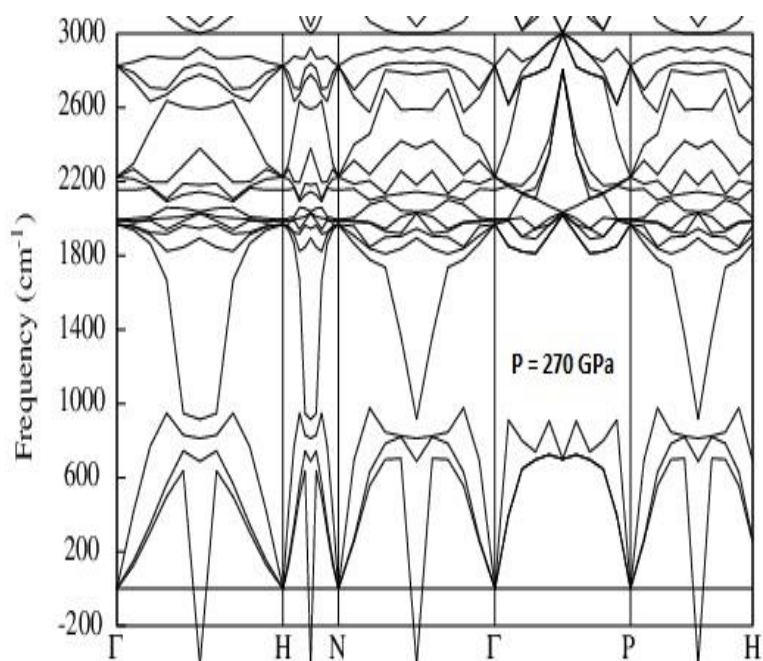


Figure IV.4 (e) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 270 \text{ GPa}$

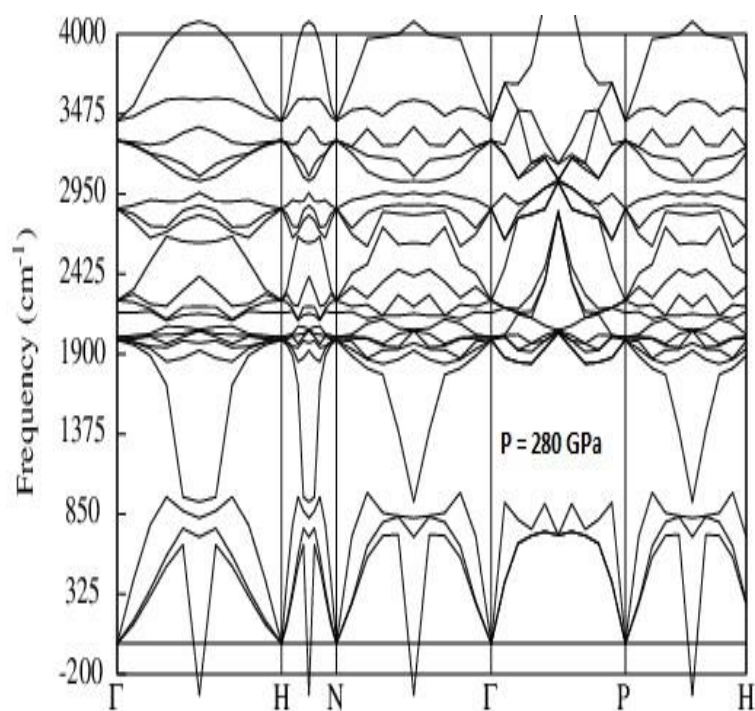


Figure IV.4 (f): Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 280 \text{ GPa}$

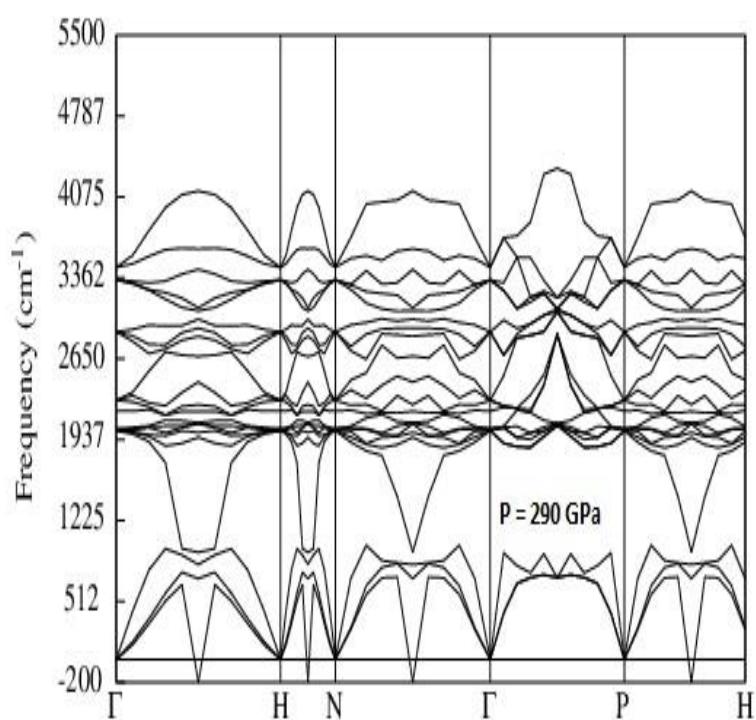


Figure IV.4 (g) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 290 \text{ GPa}$

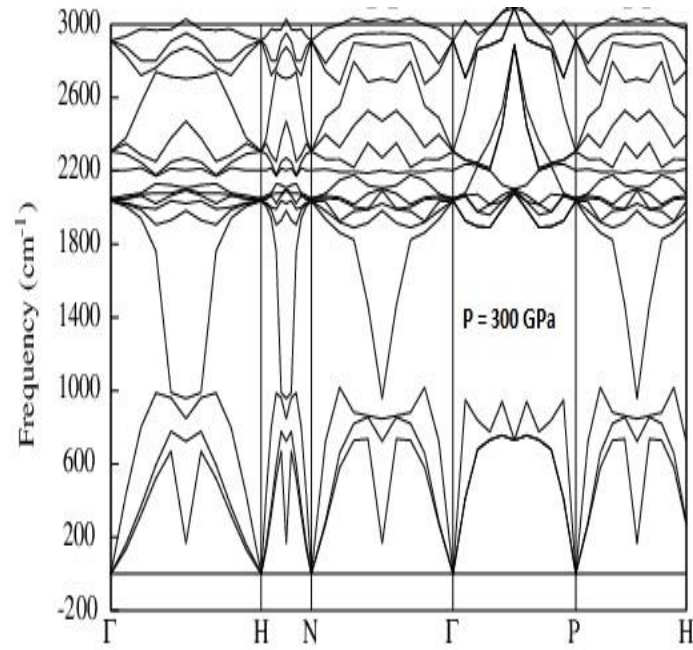


Figure IV.4 (h): Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 300 \text{ GPa}$

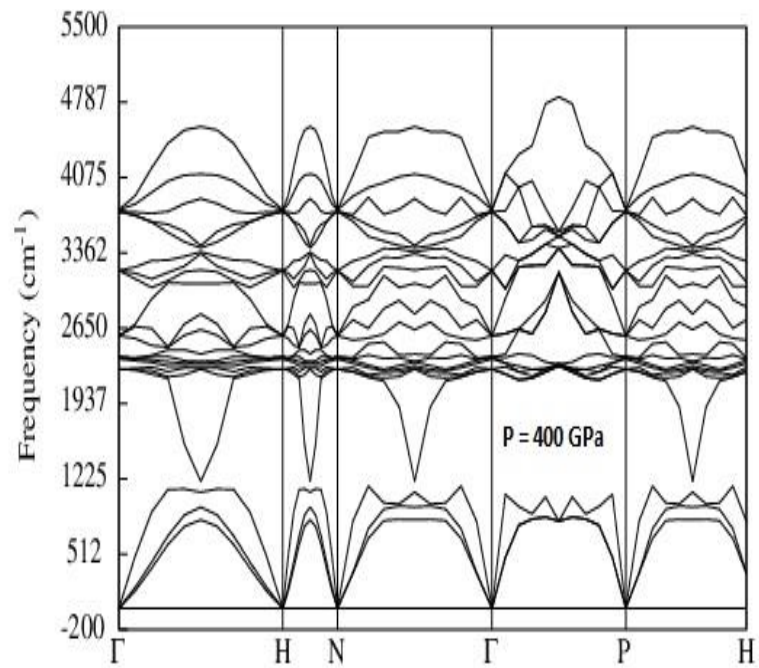


Figure IV.4 (i) : Les courbes de dispersion des phonons, pour $P = 400 \text{ GPa}$,

Chapitre IV : Le composé MgH₆

Les courbes montrent que le MgH₆ devient dynamiquement stable à partir de plus de 295 GPa.

IV – 6. La température de transition de MgH₆

Nous avons effectué le calcul des températures de transition pour la même gamme des pressions qui s'étale de 150 GPa jusqu'à 400 GPa. La valeur de potentiel chimique que nous avons appliqué dans les équations d'Eliashberg [7] est $\mu^*=0.136$. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Les températures de transition pour $P = 150, 200, 250, 300, 350$ et 400 GPa.

Pression (GPa)	T _c (°K)	
	Nos calculs	Autres [1]
150	87.65	--
200	232.64	--
250	125.79	--
300	144.77	263
350	168	265
400	174	273

IV – 6. Conclusion

Au début, notre travail consistait à calculer les températures de transition du composé CaH₆ dans la phase *C114* pour une gamme de pression choisie puis nous avons étendu le calcul au composé MgH₆ dans la même phase et pour la même gamme de pression. Avant de nous lancer dans le calcul, il fallait s'assurer de la stabilité mécanique et dynamique de nos composés. Pour cela, nous avons calculé les propriétés mécaniques et vibrationnelles des deux composés. Les calculs des constantes élastiques à différentes pressions ont montré que le composé MgH₆, est mécaniquement stable selon les critères de stabilité mécanique [8]. L'étude des propriétés vibrationnelles a montré que des fréquences négatives disparaissaient complètement à la pression 295 GPa, indiquant la stabilité dynamique du composé à partir de cette pression. Nous avons aussi calculé les températures de transition pour la gamme de pression indiquée précédemment et nos calculs montrent que le composé a une T_c assez importante lorsqu'il devient dynamiquement stable.

Références

- [1] X. Feng, J. Zhang, G. Gao, H. Liu and H. Wang, "Compressed Sodalite-like MgH_6 as a Potential High-temperature Superconductor", The Royal Society of Chemistry, vol 00, 1-3, (2013).
- [2] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allian, Z. Kristallogr, "First-principle studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties, Kristallographie-Crystalline Materials, 220, 558, (2005).
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [4] N. Trouillers, J.L. Martins, Phys. Rev. B. 43, 1993, (1991).
- [5] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73, 515–562, (2001).
- [6] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, "Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America", 30, 244–247, (1944).
- [7] G.M. Eliashberg, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 38, 1437–1441, (1960).
- [8] M. Born, K. Huang, Dynamic Theory of Crystal lattices, Oxford classic Texts in the Physical Sciences, Oxford University Press, (1988).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons calculé les températures de transition des composés CaH_6 et MgH_6 pour une gamme de pressions définie. À cette fin, des calculs de premiers principes appropriés ont été développés, en partant des lois fondamentales de la mécanique quantique. Les calculs ab-initio utilisés consistent en deux étapes distinctes, à savoir (i) les calculs des propriétés de l'état normal et (ii) les calculs de l'état supraconducteur basés sur la théorie des champs quantiques. La première étape consiste en une description complète des propriétés électroniques et vibrationnelles du cristal, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Comme nous l'avons vu au chapitre II, la DFT est basée sur l'existence d'une fonctionnelle énergétique universelle de la densité électronique, dont le minimum fournit la densité de l'état fondamental (théorèmes de Hohenberg-Kohn). Pour des limitations pratiques, le système réel d'électrons en interaction est remplacé par un système effectif d'électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif, ce qui conduit aux équations de Kohn-Sham.

La manière d'inclure les vibrations dans les calculs ab-initio comme a été montrée aux chapitres I et II, est de les introduire en tant que perturbations dans un cadre théorique appelé théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT). Il a été démontré qu'à partir de la DFPT, l'interaction électron-phonon peut également être obtenue, sous forme d'éléments de matrice du potentiel de Kohn-Sham perturbé. Les propriétés de l'état normal (structurelles, mécaniques, vibrationnelles et de couplage électron-phonon) peuvent aussi être déterminées par la DFPT. Pour la description de l'état supraconducteur et le calcul de la température de transition, une théorie adéquate du champ quantique est utilisée. Cette théorie est appelée théorie d'Eliashberg, et peut être combinée avec l'interaction électron-phonon calculée par ab-initio.

Les calculs que nous avons entrepris, dans ce cadre, pour déterminer les propriétés structurales en premier lieu, puis les propriétés mécaniques et vibrationnelles qui affirment ou non la stabilité mécanique et dynamique des composés proposés, ont révélé les résultats suivants :

- Les paramètres de maille des deux composés sont en excellent accord avec les résultats théoriques antérieurs.
- Les constantes d'élasticité obtenues répondent aux critères de stabilité mécanique du composé MgH_6 mais pas le CaH_6 au moins pour des pressions qui sont inférieures à 200 GPa.
- Les fréquences des phonons calculées et les courbes de dispersion montrent, une instabilité thermodynamique de CaH_6 pour des pressions inférieures ou égales à 150 GPa, et que sa stabilité augmente au fur et à mesure que la pression augmente.

Conclusion générale et perspectives

- Les courbes de dispersion montrent l'existence d'un gap entre les branches acoustiques et les branches optiques lorsque le composé devient stable, et que les valeurs de ce gap augmentent progressivement avec la pression
- Les résultats obtenus pour le composé MgH_6 mettent en évidence la stabilité mécanique aussi bien que dynamique, ce qui est en accord avec d'autres études théoriques.
- L'étude montre, que le paramètre de couplage électron phonon a des valeurs assez importantes et commence à diminuer fortement lors de l'augmentation de la pression.
- Nos calculs de la T_c pour le composé CaH_6 révèlent un caractère ascendant à des pressions au-dessous de 200 GPa et commencent à diminuer à des pressions supérieures.

Les études faites sur des hydrures binaires riches en hydrogène métal sont nombreuses. Beaucoup de ces études montrent la transition d'un état normal à un état supraconducteur de ces matériaux à des pressions peu élevées. Certaines études ont montré en plus que la température de transition est dans la gamme des hautes températures. Une barrière a été franchie, il en reste une autre, celle d'avoir la supraconductivité à pression ambiante.

Nous pensons que si on refait les calculs avec les mêmes principes et mêmes méthodes avec des hydrures ternaires, nous pourrions atteindre cet objectif. Un tel travail pourra être le sujet de recherche à l'avenir.