

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Présentée par:

BENNAR Faiza

Pour l'obtention le grade de

Doctorat 3^{ème} Cycle

Spécialité: Physique

Option: Modélisation et simulation numérique

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales,
électroniques, élastiques et thermodynamiques des
composés binaires XY (X= Lu, Yb et Y= N, Sb, Bi) par la
méthode ab initio FP-LMTO.

Soutenu le: devant le jury :

Prof BOUHAFS Bachir

Prof AMERI Mohammed

MCA MOULAY Nouredine

MCA BOUDIA Kaltouma

U. Djillali Liabès - SBA -

U. Djillali Liabès - SBA -

U. Djillali Liabès - SBA -

Centre Universitaire de Tissemsilt

Président

Encadreur

Examinateur

Examinatrice

**Contribution a l'étude des propriétés structurales,
électroniques ,élastiques et thermodynamiques des
composés binaires XY(X= Lu,Yb et Y= N,Sb,Bi)par
la méthode ab initio FP-LMTO.**

REMERCEIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire «physico-chimie des matériaux avancés», à l'université des sciences Djillali Liabés de Sidi Bel abbés sous la direction de Monsieur le professeur **Mohammed AMERI**.*

Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.

*Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à Mr le professeur **Mohammed AMERI** qui a suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont permis l'achèvement de ce travail et l'accomplissement de l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de doctorat.*

*Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à notre honorable professeur **BOUHAFS Bachir** de l'université Djillali Liabés de Sidi bel abbés , d'avoir présidé le jury.*

*Je remercie aussi le docteur **MOULAY Noureddine** de l'université Djillali Liabés de Sidi bel abbés, et docteur **BOUDIA kalthouma** de l'université de Téssimssilt, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail, leurs conseils et leurs critiques ont enrichi mes réflexions.*

J'exprime ma gratitude et mon éternelle reconnaissance à mes parents, mes frères et ma sœur pour leur aide tout au long de mes études.

*Un merci particulier à M^{er} **MEDERRES Lakhdar** et **Benameur sarah** pour leur aide.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents qui ont veillé à mon bonheur durant toute ma vie
je les remercie pour leurs aides.

A mes très chères frères **Kamel Azzedine** et **Mohamed zoheir** aussi
ma sœur

Amira Fadoua.

A ma grand-mère

A mes tentes et leurs Maris

A mes oncles, ainsi mes cousins et mes cousines.
et mes amis.

Table de matière

I-Introduction générale :

I-1. Définition des éléments de terres rares :	02
I-2. Etymologie et utilisation des terres rares :	04
I-3. Configuration électronique des atomes et des ions :	06
Références	10

II. La Théorie Fonctionnelle de la Densité :

II-1 Introduction :	12
II.2. La Théorie Fonctionnelle de la Densité :	12
II.3. Equation de Schrödinger	13
II.4. Approximation de Born-Oppenheimer :	14
II. 5. Approximation Hartree (des électrons libres) :	15
II.6. Approximation de Hartree-Fock :	16
II.7. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :	17
II.8. Les équations de Kohn-Sham :	18
II.9. L'approximation de la densité locale (LDA) :	19
II. 10. Approximation du gradient généralisé (GGA) :	21
II.11. Résolution des équations de Kohn-Sham:	22
Références :	25

III. La méthode FP-LMTO :

III.1. Introduction :	27
III.2 Instructions de base :	28
III.3 Fonction de base :	28
III.3.1 Sphères muffin-tin :	30
III.3.2 Transformée de Fourier du pseudo LMTOs :	31
III.4. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :	34
III.4.1 Propriétés de base :	34
III.4.2. Formalismes des fonctions de Hankel lissées :	35
III.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :	37
III.5 Intégrales analytique de deux centres :	39
III.6. Développement autour d'un site :	40
III.7 . Augmentations dans la méthode :	41
III.8 Matrice de chevauchement et hamiltonien (partie MT) :	42
III.9 La contribution d'échange et de corrélation	43
III.10 . Les fonctions d'onde :	44
III.11 . Calcul de la densité de charge :	44
III.12. Harmonique sphériques :	45
III.13 Augmentation LAPW et LMTO :	46
III.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :	47

Table de matière

Références :	50
IV. Résultats et discussions :	
IV.1.Introduction :	52
IV.2.Détail de calcul :	52
IV. 3. Les principales structures étudiées:	54
IV. 3.1. Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1):	54
IV. 3.2. Structure de type Chlorure de Césium CsCl (B2):	54
IV.4. Propriétés structurales des composés binaires <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> , <i>LuSb</i> , <i>YbN</i> , <i>YbBi</i> <i>et YbSb</i> :	56
IV.5.Propriétés élastiques :	65
IV.6.Les propriétés électroniques :	73
IV .6.1 Structure de bandes :	73
IV.6.2.La densité d'état :	73
IV.7.Propriétés thermodynamiques :	78
IV.7.1.Influence de la température sur le Volume normalisé:	79
IV.7.2.Influence de la température sur les capacités calorifiques:	81
IV.7.3.Influence de la température sur le module de compressibilité:	85
IV.7.4.Influence de la température sur le module de la dilatation thermique:	87
IV.7.5.nfluence de la température sur la température de Debye :	89
IV.7.6.Influence de la température sur l'énergie libre de gibbs :	91
IV.7.7.Influence de la température sur l'énergie interne :	93
IV.7.8.Influence de la température sur l'entropie (S) :	95
Références	97
Conclusion générale	

:

Table de matière

.

Listes des figures

	Figures	Page
Figure II.1	schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	24
Figure III.1	<i>Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme rl tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/rl+1$</i>	35
Figure III.2	<i>la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0, la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon Muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel</i>	38
Figure III.3	<i>une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère</i>	47
Figure IV.1	structure B1 (rock-salt)	55
Figure IV.2	structure B2 (chlorure de césium)	55
Figure IV.3	Propriétés structurales des composés binaires <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> , <i>LuSb</i> dans LDA et LSDA	60
Figure IV.4	Propriétés structurales des composés binaires <i>YbN</i> , <i>YbBi</i> et <i>YbSb</i> dans LDA ,LSDA	61
Figure IV.5	Variation de l'énergie totale de <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> et <i>LuSb</i> en fonction du volume en utilisant la LDA et LSDA	62
Figure IV.6	Variation de l'énergie totale de <i>YbN</i> , <i>YbBi</i> et <i>YbSb</i> en fonction du volume en utilisant la LDA et la LSDA	63
Figure IV.7	Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement	66
Figure IV.8	Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> et <i>LuSb</i>	71

Listes des figures

Figure IV.9	Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à YbN , YbBi et YbSb.	72
Figure IV.10	Structure de bande électronique du composés LuX ($X=N,Bi,Sb$) calculées avec LDA et LSDA.	74
Figure IV.11	Structure de bande électronique du composés YbX ($X=N,Bi,Sb$) calculées avec LSDA.	75
Figure IV.12	Densités d'états totales et partielles du composés $LuN,LuBi,LuSb$ avec l'approximation LDA et LSDA	76
Figure IV.13	Densités d'états totales et partielles du composés $YbN, YbBi, YbSb$ avec l'approximation LSDA	77
Figure IV.14	Variation du volume V en fonction de la température à différentes pressions pour les binaires $LuN, LuBi, LuSb, YbN, YbBi$ et $YbSb$	80
Figure IV.15	la variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés $LuN,LuBi, LuSb,YbN,YbBi$ et $YbSb$	83
Figure IV.16	La variation de la capacité C_p calorifique en fonction de la température à différntes pressions pour les binaires $LuN,LuBi,LuSb,YbN,YbBi$ et $YbSb$	84
Figure IV.17	variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour $LuN,LuBi$	85
Figure IV.18	Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour $LuSb, YbN, YbBi$ et $YbSb$	86
Figure IV.19	Variation de coefficient de la dilatation thermique en fonction de température A des pressions différentes pour les binaires $LuN,LuBi,LuSb,YbN,YbBi$ et $YbSb$	88
Figure IV.20	variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour $LuN, LuBi$	89
Figure IV.21	variation de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes Pour les binaires $LuSb, YbN,YbBi$ et $YbSb$	90
Figure IV.22	variation de l'énergie libre de gibbs (A) en fonction de la température à des pressions différentes pour les binaires $LuN,LuBi$	91
Figure IV.23	variation de l'éner librede gibbs (A) en fonction de la température à des pressions différentes pour les binaires $LuSb, YbN,YbBi$ et $YbSb$	92
Figure IV.24	variation de l'énergie interne en fonction de la température à des pressions Différentes pour les composés $LuN,LuBi$	93
Figure IV.25	Variation de l'énergie interne en fonction de la température à des pressions Différentes pour les composés $LuSb, YbN,YbBi$ et $YbSb$	94
Figure IV.26	variation de l'entropie (S) en fonction de température à des pressions	95

Listes des figures

différentes pour les binaires *LuN*, *LuBi*. et *LuSb*

Figure IV.27 variation de l'entropie (S) en fonction de la température à des pressions **96**
différentes pour les binaires *YbN*, *YbBi* et *YbSb*

Liste des tableaux

Tableau I-1	Utilisation industrielle des éléments des terres rares	04
Tableau I-2	Configuration électronique des terres rares	06
Tableau IV-1	Paramètres constitutifs de <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> et <i>LuSb</i> utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO	58
Tableau IV-2	Paramètres constitutifs de <i>YbN</i> , <i>YbBi</i> et <i>YbSb</i> utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO	59
Tableau IV-3	Propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés binaires <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> , <i>LuSb</i> , <i>YbN</i> , <i>YbBi</i> et <i>YbSb</i>	64
Tableau IV-4	Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A pour <i>LuN</i> , <i>LuBi</i> , <i>LuSb</i> , <i>YbN</i> , <i>YbBi</i> et <i>YbSb</i> .	69

Introduction générale

I-Introduction générale :

La physique des matériaux a un intérêt croissant dans les applications technologiques, Les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres, polymères,...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électriques (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs) et magnétiques.

Les techniques de calcul des propriétés structurales et électroniques, mises au point au cours de dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction des nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses et ont donné des résultats aussi plus fiables que ceux des mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode linéaire des orbitales maffin_{tin}, en utilisant un potentiel total (FP-LMTO) pour les électrons de valence, s'avère très intéressante et efficace actuellement pour le calcul de la structure électronique et les propriétés structurales des solides, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa version LDA, approximation de la densité locale, aussi bien que dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé. [1]

Un intérêt particulier est porté sur l'étude des terres rares (RE) en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques variées malgré leur seule gamme structurale commune. [2]. Ces terres sont caractérisées par des propriétés électroniques et magnétiques inhabituelles pouvant être corrélées avec l'existence de lanthanides possédant des couches électroniques de f partiellement remplies. Ces lanthanides jouent un rôle majeur dans les technologies de pointe de la physique des matériaux et semblent avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle [3 ,4]. On peut citer quelque applications leurs applications pratiques dans l'optique non linéaire, des composants électro-optiques, la fabrication du verre, alliages de broyage, les composites lasers, lasers phosphore, et des appareils électroniques. [5]

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines. Elles furent découvertes en Suède au XVIIIème siècle en terrain granitique. Au début du

Introduction générale

XXème siècle, une famille de terres rares fut à son tour découverte, il s'agissait des nitrures (RN) composée de l'azote et d'un élément de terre rare et jouissant de certaines propriétés fortement intéressantes surtout dans le domaine de l'électronique et du spintronique [6,7].

« Utilisées en faible quantité dans de nombreuses applications, les terres rares sont les « vitamines » indispensables au développement des nouvelles technologies et, en particulier, des technologies « vertes ». En dépit de leur nom, elles ne sont pas plus rares que le cuivre ou le plomb, mais leur faible concentration dans leurs minerais ne rend pas toujours leur extraction économiquement viable ». [8].

En effet, on les a procuré le nom de « matériaux du XXème siècle » du fait de leur utilisation potentielle dans la haute technologie [9,10]. Ces composés ont trouvé leur utilité dans le domaine de l'électronique de pointe et l'optique hyper haute fréquence ou hyper sensible où ils ont permis l'élaboration de produits plus performants (transistors, processeurs des ordinateurs et capteurs hypersensibles). mais il faut attendre le projet Manhattan dans les années 1940 pour que les terres rares soient purifiées à un niveau industriel et les années 1970 pour que l'une d'elles, l'yttrium, trouve une application de masse dans la fabrication de luminophores des tubes cathodiques utilisés dans la télévision couleur. Du point de vue de l'économie mondiale, les terres rares font désormais partie des métaux stratégiques.

I.1 : Définition des éléments de terres rares :

Les terres rares forment globalement une famille de matériaux très homogène aux propriétés voisines. On en décompte dix sept (17) éléments : il s'agit du Scandium, de l'Yttrium, du Lanthane, du Cérium, du Praséodyme, du Néodyme, du Prométhium, du Samarium, de l'Europium, du Gadolinium, du Terbium, du Dysprosium, de l'Holmium, de l'Erbium, du Thulium, de l'Ytterbium, du Lutétium. Mis à part le Scandium et l'Yttrium, les quatorze (14) autres éléments sont dits Lanthanides selon la définition de l'union internationale de chimie. [11]

Les terres rares peuvent être séparées en deux catégories qui sont : les terres rares légères (TRLÉ) d'une part et les terres rares lourdes (TRLO) de l'autre. Les éléments de terres rares (ETR) sont considérés comme «légers» quand leur numéro

Introduction générale

Le nom d'une terre rare dérive selon le cas :

- du nom de lieu de la découverte (Ytterby, Scandinavie)
- du nom d'un découvreur (Gadolin, Samarski)
- de la mythologie (Cérès, Prométhée, Thulé)
- des circonstances de la découverte

Tableau I-1 : Utilisation industrielle des éléments des terres rares [13,14 15,16]

Z	Symbole	Nom	Étymologie	Utilisations
21	Sc	Scandium	du latin <i>Scandia</i> (la Scandinavie).	Alliages légers aluminium-scandium : aéronautique militaire ; additif (ScI ₂) dans les lampes aux halogénures métalliques ; ⁴⁶ Sc : traceur radioactif dans les raffineries.
39	Y	Yttrium	du village d'Ytterby, en Suède, où le premier minéral de terre rare a été découvert.	Lasers : Grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) dopé aux lanthanides ⁶ (Nd, Ho, Er, Tm, Yb) ; vanadate YVO ₄ dopé avec Eu : luminophores rouges (TV), dopé avec Nd : lasers, dopé avec Ce ³⁺ : LED GaN ; ampoules fluocompactes ; oxyde mixte de baryum de cuivre et d'yttrium (YBCO) : supraconducteurs haute température ; zircone cubique stabilisée par l'yttrium (en) (YSZ) : céramiques conductrices réfractaires ; grenat de fer et d'yttrium (YIG) : filtres microonde ; bougies d'allumage ; ⁹⁰ Y : traitement du cancer.
57	La	Lanthane	du grec λανθάνειν, «caché».	Batteries nickel-métal hydrure ; verres d'indice de réfraction élevé et de faible dispersion ; laser (YLaF) ; verres fluorés ; stockage de l'hydrogène.
58	Ce	Cérium	de la planète naine Cérès, nommée d'après la déesse romaine de l'agriculture.	Agent chimique oxydant ; poudre de polissage du verre (CeO ₂) ; colorant jaune des verres et des céramiques ; décoloration du verre ; catalyseurs : revêtements de four auto-nettoyants, craquage des hydrocarbures, pots d'échappement ; YAG dopé au Ce : luminophore jaune vert pour les diodes électroluminescentes ; Manchons à incandescence.
59	Pr	Praséodyme	du grec πρόσινος, «vert pâle», et δίδυμος, «jumeau».	Aimants permanents (allié à Nd) ; Amplificateurs à fibre ; colorants des verres (vert) et des céramiques (jaune) ; lunettes de soudeur (allié à Nd).
60	Nd	Néodyme	du grec νεο-, «nouveau» et	Aimants permanents (éoliennes ; voitures hybrides) ; lasers YAG ; colorant violet

Introduction générale

			δίδυμος, «jumeau».	des verres et des céramiques ; condensateurs céramique ; lunettes de soudeur (allié à Pr).
61	Pm	Prométhium	du Titan Prométhée, qui apporta le feu aux mortels.	Applications potentielles de ^{147}Pm : peintures lumineuses, batteries nucléaires, source d'énergie pour sonde spatiale.
62	Sm	Samarium	de l'ingénieur russe des mines Vassili Samarsky- Bykhovets.	Aimants permanents (SmCo_5) ; lasers à rayons X ⁷ ; catalyseurs ; capture neutronique ; masers ; ^{153}Sm : radiothérapie.
63	Eu	Europium	du continent Europe.	Luminophores rouges (Eu^{3+}) et bleus (Eu^{2+}) : lampes fluocompactes, écrans renforceurs pour rayons X, TV ; lasers ; cryptates : sondes biologiques par transfert d'énergie entre molécules fluorescentes.
64	Gd	Gadolinium	de Johan Gadolin, découvreur de l'yttrium en 1794.	Lasers ; capture neutronique : réacteurs nucléaires ; agent de contraste en IRM ⁸ ; Luminophores verts ; écrans renforceurs pour rayons X ; additif des aciers.
65	Tb	Terbium	du village d'Ytterby, Suède.	Luminophores verts : lampes fluocompactes, écrans renforceurs pour rayons X, TV ; lasers ; cryptates (voir Eu) ; Terfenol-D ($\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_{1,9}$) : magnétostriction, transducteurs.
66	Dy	Dysprosium	du grec $\delta\upsilon\sigma\pi\rho\acute{o}\sigma\iota\tau\omicron\varsigma$, «difficile à obtenir».	Aimants permanents ; lampes aux halogénures métalliques ; disques durs ; lasers ; Terfenol-D (voir Tb).
67	Ho	Holmium	du latin <i>Holmia</i> (forme latinisée de Stockholm).	Lasers chirurgicaux infrarouges ; colorant rose des verres ; standard de calibration en spectrophotométrie ; Aimants permanents.
68	Er	Erbium	du village d'Ytterby (Suède).	Lasers infrarouges (dentisterie) ; Amplificateurs à fibre ; colorant rose des verres et des céramiques.
69	Tm	Thulium	de la terre mythologique du Nord, Thulé.	Luminophores bleus pour écrans renforceurs de rayons X ; supraconducteurs haute température ; lasers YAG infrarouges ; ^{170}Tm : curiethérapie, radiographie portable.
70	Yb	Ytterbium	du village d'Ytterby (Suède).	Lasers proche infrarouge ; horloge atomique ; acier inoxydable ; ^{169}Yb : radiographie portable.
71	Lu	Lutécium	de Lutèce (ancien nom de Paris).	Détecteurs en tomographie par émission de positons ; tantalate LuTaO_4 hôte de luminophores pour électrons et rayons X.

Les métaux non séparés des terres rares, ou mischmétal, ont des utilisations supplémentaires :

- ferrocérium des pierres à_briquet

Introduction générale

- additifs des aciers (désoxydation, désulfuration)
- catalyseurs de craquage des hydrocarbures.

I.3 : Configuration électronique des atomes et des ions :

Étant donné un élément des terres rares la configuration électronique des couches internes de l'atome sera symbolisée par celles du gaz rare isoélectronique :

- Argon Ar = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ pour le scandium
- Krypton Kr = Ar $4s^2 3d^{10} 4p^6$ pour l'yttrium
- Xénon Xe = Kr $5s^2 4d^{10} 5p^6$ pour les 15 autres éléments, ou lanthanides.

Tableau I- 2 : Configuration électronique des terres rares . [17],[23]

<u>Élément chimique</u>		<u>Configuration</u>
21Sc	Scandium	Ar $4s^2 3d^1$
39Y	Yttrium	Kr $5s^2 4d^1$
57La	Lanthane	Xe $6s^2 5d^1$
58Ce	Cérium	Xe $6s^2 4f^1 5d^1$
59Pr	Praséodyme	Xe $6s^2 4f^3$
60Nd	Néodyme	Xe $6s^2 4f^4$
61Pm	Prométhium	Xe $6s^2 4f^5$
62Sm	Samarium	Xe $6s^2 4f^6$
63Eu	Europium	Xe $6s^2 4f^7$
64Gd	Gadolinium	Xe $6s^2 4f^7 5d^1$
65Tb	Terbium	Xe $6s^2 4f^9$
66Dy	Dysprosium	Xe $6s^2 4f^{10}$
67Ho	Holmium	Xe $6s^2 4f^{11}$
68Er	Erbium	Xe $6s^2 4f^{12}$
69Tm	Thulium	Xe $6s^2 4f^{13}$
70Yb	Ytterbium	Xe $6s^2 4f^{14}$
71Lu	Lutécium	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^1$

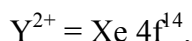
Introduction générale

Si la règle de Klechkowski était respectée toutes les lanthanides auraient pour configuration électronique $\text{Xe } 6s^2 4f^n$ avec $1 \leq n \leq 14$ puisque la sous couche 4f est pleine avec 14 électrons, d'où 14 éléments.

- En fait il y a 15 lanthanides [18] car le lutécium = $\text{Xe } 6s^2 4f^{14} 5d^1$ leur est rattaché à cause de propriétés chimiques similaires ; il est en même temps le troisième métal de transition de la colonne 3 du tableau périodique, sous le scandium et l'yttrium.
- En début de série le lanthane = $\text{Xe } 6s^2 5d^1$ et le cérium = $\text{Xe } 6s^2 4f^1 5d^1$ font exception à la règle de Klechkowski, ce qui indique que les électrons 5d et 4f ont alors des énergies très voisines. La troisième exception est le gadolinium $\text{Gd} = \text{Xe } 6s^2 4f^7 5d^1$ et non $\text{Xe } 6s^2 4f^8$. Ceci est dû à la stabilité particulière des sous couches demi pleines, ici 4f⁷. Chez les métaux de transition le chrome $\text{Cr} = \text{Ar } 4s^1 3d^5$, et non $\text{Ar } 4s^2 3d^4$, présente un cas analogue avec sa sous couche 3d demi pleine. Ces exceptions n'ont pas de conséquence directe sur les propriétés chimiques car elles concernent les atomes et non les solides métalliques.

Pour donner des **ions** les métaux de transition perdent en priorité les électrons s de valence, et le cas échéant des électrons d. Ainsi le scandium et l'yttrium perdent leurs trois électrons externes pour former les ions $\text{Sc}^{3+} = \text{Ar}$ et $\text{Y}^{3+} = \text{Kr}$. De même l'ion le plus stable de la lanthanide Ln est $\text{Ln}^{3+} = \text{Xe } 6s^2 4f^{n-1}$, où n est le nombre d'électrons 4f de l'atome (+ 1 électron 5d pour La, Ce et Gd). Quelques lanthanides donnent en plus des ions de charge +4 ou +2, moins stables dans l'eau que Ln^{3+} :

- Le cérium donne l'ion Ce^{4+} isoélectronique de La^{3+} et de Xe.
- L'euporium et l'ytterbium donnent les ions respectifs $\text{Eu}^{2+} = \text{Xe } 4f^7$ et



- Leur relative stabilité est due à la présence de sous couches 4f respectivement demi pleine (cf Gd) et pleine.

Introduction générale

Le lutécium est un élément chimique de symbole **Lu** et de numéro atomique **71**. C'est le dernier élément de la série des lanthanides et il est compté parmi les terres rares. Il est un métal gris argenté, mou et ductile.

Le Lutécium est un dérivé savant de Lutèce (en latin *Lutetia*), donné par son découvreur en l'honneur de la ville de Paris. En 1949, il est présent sur terre sous forme de deux isotopes : ^{175}Lu et ^{176}Lu . Le premier est réputé stable et constitue 97,4% de l'abondance naturelle de l'élément. Le second est un radionucléide primordial dont la demi-vie excède l'âge de l'univers : $3,78 \times 10^{10}$ ans. [19]

L'**Ytterbium** est un élément chimique de symbole **Yb** et de numéro atomique **70**. Il est un métal du groupe des terres rares. Comme les autres lanthanides, il est gris argent, malléable et ductile à la température ambiante. Il doit être conservé à l'abri de l'air, surtout humide.

L'appellation ytterbium, provient de l'endroit, Ytterby près de Stockholm en Suède, où l'on a découvert le minerai dans lequel ont également été identifiées plusieurs autres terres rares. Les éléments chimiques yttrium et erbium partagent la même étymologie. Comme la plupart des lanthanides il est extrait de la monazite où on le trouve dans une proportion de 0,03 %. L'ytterbium a trois formes allotropiques. Les températures de transition sont -13 °C et 795 °C . Entre ces deux températures, (forme bêta) il adopte une structure cubique à faces centrées, tandis qu'à haute température (forme gamma), il devient cubique centré. L'ytterbium naturel est un mélange de 7 isotopes stables. [20,21]

Notre travail consiste en l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés binaires LuX ($\text{X} = \text{N}, \text{Bi}, \text{Sb}$) et YbX ($\text{X} = \text{N}, \text{Bi}, \text{Sb}$) par la méthode FP-LMTO.

Introduction générale



Lutécium solide [19]



L'Ytterbium solide [20]

Le plan suivi au cours de ce mémoire est le suivant :

-Au premier chapitre, on passera en revue les approximations de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger et on détaillera par la suite la théorie de la DFT.

- Une description détaillée de la méthode FP-LMTO est représenté dans le deuxième Chapitre.

-Au troisième chapitre, on effectuera d'abord une étude sur les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée première) des composés binaires LuX ($\text{X} = \text{N}, \text{Bi}, \text{Sb}$) et YbX ($\text{X} = \text{N}, \text{Bi}, \text{Sb}$) à l'état d'équilibre dans les deux structures B1 et B2, dans les deux approximations LDA (l'approximation de la densité locale) et LSDA (l'approximation de la densité locale polarisée en spin). On montrera également à partir de nos résultats les phases d'équilibre de nos binaires. On complètera notre étude par le calcul des propriétés mécaniques et le calcul des constantes élastiques en plus des propriétés thermodynamiques et électroniques.

-Notre travail s'achèvera par une conclusion générale.

Introduction générale

Références :

- [1] O.K.Andersen, Phys.Rev.B12,3060(1975).
- [2] A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, "Electronic structure of rare –earth pnictides", Phys. Rev. B vol 53, no 8, 1996, pp 4324–4339.
- [3] De M and De S K , J. Phys. Chem. Solids .vol 60, 1999, 337-346.
- [4] H.Takahasi and T. Kasuya, J.Phys. C 18 , 1985, 2697.
- [5] A.Werner, H.D.Hochheimer, R.L.Meng, E.Bucher, Phys. Lett.A97, 1983, pp 207–209.
- [6]: Venu Mankad, Sanjeev K. Gupta, Prafulla K. Jha, Results in Physics, 5G, 7 (2012).
- [7] : Eva MONROY, Epitaxie par jets moléculaires des nitrures III-V: physique de la croissance de couches minces et de nanostructures, habilitation soutenue en (2005).
- [8]: Jean-Pierre CLAMADIEU, Emmanuel BUTSTRAEN, RESPONSABILITÉ & ENVIRONNEMENT N° 58, 92-98 (2010).
- [9]: Vipul Srivastava , M.Rajagopalan, Sankar P.Sanyal, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, 607–612(2009).
- [10] : Premlata Pandit , VipulSrivastava , M.Rajagopalan, Sankar P.Sanyal, Physica B 405, 2245–2250 (2010).
- [11] : S.Yahiaoui , Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base d'Azote ,2013.
- [12] : Rare Earth Elements. British Geological Survey, Walters, A. et al. (2011).
- [13] : Alain Lévêque et Patrick Maestro, *Techniques de l'ingénieur, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Terres rares*, réf. J6630, 1993.
- [14] : Terres rares, *Société chimique de France*, 2011.
- [15] :C. R. Hammond, "Section 4; The Elements", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

Introduction générale

[16] Rare earth metals, 2012.

[17] C.Roui « géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes », 1999.

[18] : Concepcion Cascales, Patrick Maestro, Pierre-Charles Porcher, Regino Saez Puche, « Lanthane et lanthanides - 1. La découverte des terres rares ».

[19] Georges Urbain, « Un nouvel élément, le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac », dans *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, t. 144, 1908, p. 759–762,

[20] Mary Elvira weeks, « The Discovery of the Elements XVI. », *Journal of chemical Education*, October 1932, p. 1761.

[21] David R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, 1999, 4-41.

[22] <http://tableau-periodique.fr>.

[23] https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare.

Chapitre II

Théorie fonctionnelle de la densité

II.1.Introduction :

L'étude des propriétés structurales et électroniques des matériaux exige l'utilisation de trois méthodes de calcul fondamentales et qui sont Les méthodes empiriques fondées sur les données expérimentales au but de déterminer les valeurs des paramètres inconnus ; les méthodes semi-empiriques nécessitant les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes et les méthodes ab initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et qui s'articulent seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux . [1, 2, 3]

Par ailleurs, d'autres méthodes de calcul sont envisageables comme celles basées sur les Hamiltoniens modèles (Hamiltonien d'Hubbard ou Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les corrélés ; dont les paramètres sont introduits comme point de départ des calculs compliqués dans les systèmes à N corps .

De plus, les méthodes de premiers principes visent à résoudre les problèmes compliqués des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau. comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régit par l'équation de Schrödinger. Premier principe signifient que la seule information d'entée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

II.2.La Théorie Fonctionnelle de la Densité :

La théorie Fonctionnelle de la Densité est suggérée par Hohenberg et Kohn. Son principe considère que chaque état possédant une énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$, [1, 2,4]

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

La Théorie Fonctionnelle de la Densité occupe une place axiale dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes complexes. son avantage réside dans l'introduction de façon simple et

efficace les effets électroniques à N corps, permettant ainsi d'atteindre une description quantitative précise, très difficilement obtenue avec les méthodes ab-initio standard ou avec les fonctions de Green [5].

II.3. Equation de Schrödinger :

Par définition, un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction.

En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par : [6]

$$H\psi = E\psi \quad \text{II.1}$$

Où :

E : est l'énergie totale du système.

ψ : la fonction d'onde (fonction propre)

H : est l'hamiltonien du système.

Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées correspond à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, soit M noyaux et N électrons et des énergies potentielles d'interaction coulombienne entre toutes les particules. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger : [6]

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{II.2}$$

Avec :

- $\hat{V}_{nn}$: terme d'interaction noyaux- noyaux.
- $\hat{T}_n$: terme d'énergie cinétique des noyaux.
- $\hat{V}_{en}$: terme d'interaction électrons-noyaux.
- $\hat{V}_{ee}$: terme d'interaction électron-électron.
- $\hat{T}_e$: terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit

$$H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} \quad \text{II.3}$$

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de

l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron.

L'application de l'approximation de Born-Oppenheimer qui néglige l'énergie cinétique des noyaux, rend l'expression de l'équation de Schrödinger pour un ensemble de positions fixées des noyaux plus facile. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II.4}$$

II.4. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation est la première utilisée pour résoudre l'équation de Schrodinger. Selon Born et Oppenheimer [7], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique $\hat{T}_n$ des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux $\hat{V}_{nn}$ devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [II.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante [7] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II.5}$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{II.6}$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

E_{TOTALE} L'énergie totale du système est alors donnée par

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{II.7}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la résolution de l'équation reste toujours difficile. Ce qui a ramené les auteurs à appliquer d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.5. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de Hartree [8] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) + \psi_2(r_2) + \dots \psi_n(r_n) \quad \text{II.8}$$

Cette approximation repose sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée et le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [9] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{II.9}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad \text{II.10}$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation (II.10) est issu directement du Hamiltonien H .

Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II.10) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad \text{II.11}$$

Où:

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{II.12}$$

Pour chaque densité électronique au point $\mathbf{r}'$, il existe N équations de la forme (II.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.6. Approximation de Hartree-Fock :

Pour résoudre le problème de l'approximation de Hartree, Fock [9] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie du au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [9], [10] , la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\psi_c(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.13}$$

Donc l'équation de Hatree Fock peut être comme des équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par le noyau et les autres électrons :

$$\mathbf{H}_{\text{HF}} \psi_I = E \psi_I \quad \text{II.14}$$

- La carence majeure de la méthode de Hatree Fock est le manque de la corrélation ;
- Les répulsions inter électroniques sont moyennées et non instantanées ;
- L'énergie de corrélation peut être définie pour les méthodes ab initio comme la différence entre l'énergie exacte non relative et l'énergie donnée par l'approximation de Hatree Fock.

II.7. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [3]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

- **Théorème 1:**

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E\rho_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad \text{II.15}$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad \text{II.16}$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Théorème2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E\rho_{fond}(r) = \text{Min } E\rho \quad \text{II.17}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} .

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad \text{II.18}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

II.8. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* (K.S) $V_{eff}[\rho(r)]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

II.19

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad \text{II.20}$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.21}$$

Dans cette expression (II.22) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - T_{fond}[\rho] \quad \text{II.22}$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$\begin{aligned} H\psi_j &= E\psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) &= \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{aligned} \quad \text{II.23}$$

Par le problème plus simple.

$$E' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \end{cases} \quad \text{II.24}$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résoud une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des Ne fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

II.9. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). [12] L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non- homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$\varepsilon_{xc} = \int \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.25}$$

Où: $\varepsilon_{xc}(\rho)$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène. [13]

d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considérer comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [14], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{II.26}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte.

L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [15].

Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [16] ou Perdew et al [17].

En utilisant la LDA (II.22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci.

On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r}) d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [18,19], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [20].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [21] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{\text{en}} + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{x}\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad \text{II.27}$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.28}$$

Dans l'équation (II.29), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [22]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}}\int\rho(r)^{\frac{1}{3}}d\vec{r} \quad \text{II.29}$$

II. 10. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor : [23.24]

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(r))\rho(r) d\vec{r} + \int C_{xc}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)}d\vec{r} + \dots \quad \text{II. 30}$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla \rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla \rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla \rho) \quad \text{II.31}$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla \rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{3/4}(r) dr \quad \text{II.32}$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{3/4}(r)} \quad \text{II.33}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [23, 24]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [25] de la construction est transparente et libre de paramètres.

II.11. Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn-Sham (II-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{II.34}$$

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1) [26]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_j S) C_j = 0 \quad \text{II.35}$$

Avec :

H représente la matrice Hamiltonienne et **S** la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad \text{II.36}$$

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

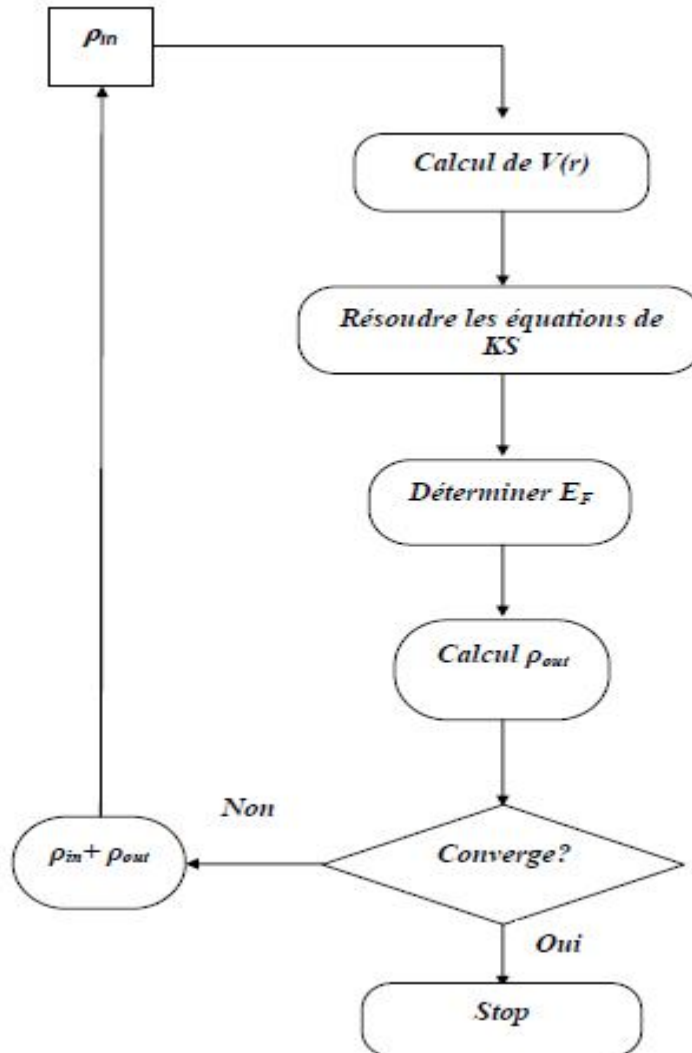


Figure II.1 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité. [\[26\]](#)

Références:

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [4] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [6] E. Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, 1927.
- [7] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [8] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136(3B) :B864_B871, Nov 1964.
11, 15, 19.
- [10] V.Z.Fock , Phys.Rev.61,126, (1930).
- [11] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [12] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [13] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971),.
- [17] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).

- [18] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).
- [19] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).
- [20] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [21] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [22] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. A primer in Density Functional Theory. Springer, (2003).
- [23] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665–1668 (1985).
- [24] J. P. Perdew, Physica B 1, 172 (1991).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [26] C. G. Broyden, Math. Comp. 29, 577 (1965).

Chapitre III

La méthode FP-LMTO

III. La méthode FP-LMTO :

III.1. Introduction :

La méthode linéaire de l'orbitale muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

1. L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [2] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

III.2 Instructions de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atomes centrés et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères : [22]

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{\tau L}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{III.1}$$

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{\tau L}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{III.2}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnelle :

$$(-\nabla^2 + V - E_{\kappa\lambda})\psi_{\kappa\lambda} = 0 \quad \text{III.3}$$

$$\psi_{\kappa\lambda}(r) = \sum_{L\kappa\tau} A_{L\kappa\tau}^{\kappa\lambda} \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \quad \text{III.4}$$

Et le problème de la valeur propre est:

$$\sum_{l\kappa\tau} \langle \chi_{L'\kappa'\tau'} | -\nabla^2 + V | \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \rangle - E_{\kappa\lambda} \langle \chi_{L'\kappa'\tau'} | \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \rangle A_{L\kappa\tau}^{\kappa\lambda} \quad \text{III.5}$$

III.3 Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) SR entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la

partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon)$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnelle. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.[\[22\]](#)

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{L\kappa\tau}(r_\tau) = \phi_{L\kappa\tau}^H \quad r_\tau < S_\tau \quad \text{III.6}$$

$$\chi_{L\kappa\tau}(r_\tau) = H_{L\kappa\tau}(r_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad \text{III.7}$$

Où $\phi_{L\kappa\tau}^H$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ_v' avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

III.3.1 Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles [22] :

$$\begin{aligned}\chi_{LK\tau}^{\kappa}(r) &= \sum_R e^{ikR} \chi_{LK\tau}(r - R - \tau) \\ &= \phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{LK\tau}(r - R - \tau)\end{aligned}\quad \text{III.8}$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'K\tau}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(K) \quad \text{III.9}$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de

$Y_{L'\tau'} = \frac{1}{S_{\tau(2l+1)}}$, Alors la relation (III.8) devient :

$$\chi_{LK\tau}^{\kappa}(r_{\tau'}) = \phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K\tau}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(K) \quad \text{III.10}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que

$J_{LK\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \phi_{lk\tau}^J(r_{\tau})$ Ou $\phi_{lk\tau}^J$ Est une combinaison linéaire de ϕ_v et ϕ_v' avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{LK\tau}^{\kappa}(r_{\tau'}) = \phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \phi_{L'K\tau}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(K) \quad \text{III.11}$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{LK\tau}^{\kappa}(r_{\tau'}) = H_{LK\tau}(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K\tau}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(K) \quad \text{III.12}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \phi_{lk\tau}'(r_{\tau}, E_v) \quad \text{III.13}$$

$$\phi_{L\kappa\tau}^{\tau}(r_{\tau}) = a_{l\kappa\tau}^J \phi_{L\kappa\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{l\kappa\tau}^J \phi_{L\kappa\tau}'(r_{\tau}, E_v) \quad \text{III.14}$$

Où

$$a_{l\kappa\tau}^H = +W\{\phi_{lv\kappa\tau}' H_{l\kappa\tau}\} \quad \text{III.15}$$

$$b_{l\kappa\tau}^H = -W\{\phi_{lv\kappa\tau} H_{l\kappa\tau}\} \quad \text{III.16}$$

$$a_{l\kappa\tau}^J = +W\{\phi_{lv\kappa\tau}' H_{l\kappa\tau}\} \quad \text{III.17}$$

$$b_{l\kappa\tau}^J = -W\{\phi_{lv\kappa\tau} H_{l\kappa\tau}\} \quad \text{III.18}$$

Avec $W_f = S^2(f'g - fg')$ et les coefficient $a_{l\kappa\tau}$ et $b_{l\kappa\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{l\kappa\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{s\tau} \phi_{lv\kappa\tau}^2(r) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W\{\phi_{lv\kappa\tau}', \phi_{lv\kappa\tau}\} = 1 \quad \text{III.19}$$

$$\int_0^{s\tau} \phi_{lv\kappa\tau}'(r_{\tau}) \phi_{lv\kappa\tau}(r_{\tau}) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = 0 \quad \text{III.20}$$

III.3.2 Transformée de Fourier du pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{kRL}$ [3]. La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^K\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{kRL}^K(r) &= \sum_R e^{iKR} \hat{H}_{l\kappa\tau}(r_{\tau} - R) \\ &= \sum_G \hat{\chi}_{l\kappa\tau}(K + G) e^{i(r_{\tau} - R)} \end{aligned} \quad \text{III.21}$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{KL}(r) = H_{KL(r)} i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{KL}(k)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{KL}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphères par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full potential LMTO) de Weyrich [4], la fonction augmentée est une combinaison linéaire de la fonction de Bessel J_{KL} et sa dérivée par rapport à l'énergie J_{KL} lissées tous les deux avec la dérivée radiale du premier ordre et la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées par rapport aux énergies $J_{KL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [4]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l + 2n + 3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [5]. Par contre S. Savrasov [6] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [7]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - K^2) \hat{H}_{KL}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2 - n^2 + K^2/n^2} i^l Y_{lm}(r) \quad \text{III.22}$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{2/\pi} (2n^2)^{l+\frac{3}{2}} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est n . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\hat{K}_{KL}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\hat{H}_{KL}(r)$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\hat{H}_{LK\tau}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} r^l \int_0^n \varepsilon^{2l} e^{-r^2 \varepsilon^2 + K^2 / 4 \varepsilon^2} d\varepsilon \quad \text{III.23}$$

Quand $n \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\hat{H}_{LK\tau}(r)$ qui décroît exponentiellement. Elle est donnée par :

$$\hat{H}_{KL\tau}(r) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^\infty K^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4n^2}}{K^2 - k^2} \quad \text{III.24}$$

Le pseudo LMTO $X_{KRL}^K(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $X_{KRL}^K(K + G)$ sont donnés par :

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{KRL}(K + G) &= \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{S_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|K + G|^l}{|K + G|^2 - k^2} \\ &\times e^{(k^2 - |K+G|^2)/4n^2 R l} Y_L(K + G) \end{aligned} \quad \text{III.25}$$

Où Ω_c est le volume de la cellule unitaire. Dans les calculs pratiques, le paramètre n_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\hat{H}_{KL}(S_R)/\hat{H}_{KL}(S_R) = 1 + \delta$ L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l = 2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

III.4 Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale [8].

Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite
2. L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

III.4.1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [9,10] peut être prise de la figure (II.1). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^{-1} près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(r)$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

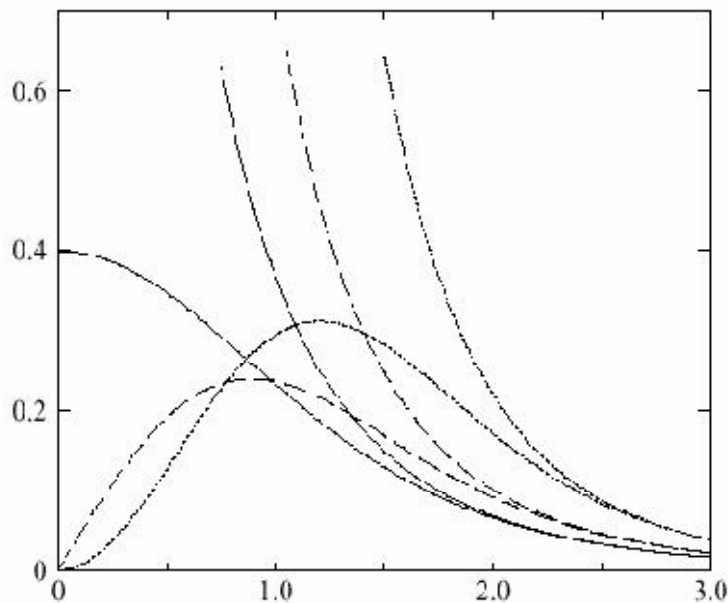


Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lissé $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme rl tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r+l$ [11,12,13,14].

III.4.2. Formalismes des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons.

Comme une fonction de $r=|r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = +4\pi\delta(r) \quad \text{III.26}$$

Où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = +4\pi g_0(r) \quad \text{III.27}$$

Une normalisation convenable est donnée la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lisement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ et $\partial/\partial z$ pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r)=Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{III.28}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité

de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [15].

III.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (III.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [16] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

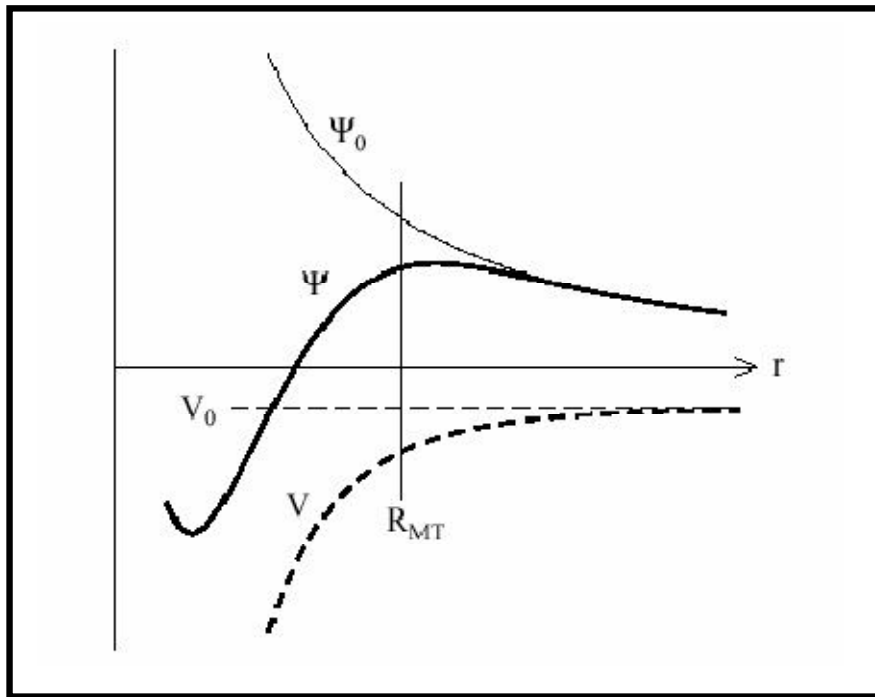


Figure III.2 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon Muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel[8].

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon Muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr.

En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

III.5 Intégrales analytique de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\widehat{f}(r) * \widehat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \widehat{f}(q) * \widehat{f}_2(q) dq \quad \text{III.29}$$

Et l'expression explicite pour la Transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\widehat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iqR} \quad \text{III.30}$$

Où $\gamma = R_{sm}^2$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinées avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq) * y_L(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[iq(R_1 - R_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour

le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta H_L^2 \dots$ sont aussi nécessaires.

En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique - aussi bien que des intégrales de coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière [8].

III.6. Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain point de la cellule unité. plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connue pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus ou le développement de la fonction standard ne l'explique pas. Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{KL}(r)$ en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction par $g_0(r) = C \exp(-rR_{sm}^2)$:

$$G_{KL}(r) = \Delta_{\gamma L}^K (-\nabla) g_0(r) \quad \text{III.31}$$

Il faut construire des polynômes bi-orthogonaux à ces fonctions, c'est-à-dire, un ensemble de polynômes $P_{KL}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{KL}(r) P_{KL'}(r) dr = \delta_{KK'} \delta_{LL'} \quad \text{III.32}$$

En fait, il s'avère que P_{KL} est juste G_{KL} divisé par $g_0(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(r)$ comme une somme

de P_{KL} , chaque coefficient doit être calculer par l'intégral de $f(r)$ avec le gaussien correspondant :

$$f(r) = \sum_{KL} A_{KL} P_{KL}(r) \quad \text{III.33}$$

Où

$$A_{KL} = \int f(r) G_{KL}(r) dr \quad \text{III.34}$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de K , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. parce que le développement converge lissement vers $f(r)$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'expansion. En choisissant une coupure $p_{\max}$. La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussienne G_{KL} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de $p_{\max}$. Choissant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin. [8]

III.7. Augmentations dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode.

D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de

l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [16], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [17] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

III.8 Matrice de chevauchement et hamiltonien (partie MT) :

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^K = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + K^2 O_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad \text{III.35}$$

$$O_{L'K'\tau'LK\tau}^K = O_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad \text{III.36}$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes [22]:

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{III.37}$$

$$O_{L'K'\tau'LK\nu}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{LK\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{III.38}$$

III.9 La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau)Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_\tau) i^L Y_L(r_\tau) = \rho_\tau^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \quad \text{III.39}$$

Alors

$$\begin{aligned} V^{XC}[\rho_\tau(r_\tau)] &= V^{XC}[\rho_\tau^{sph}] \\ &+ \frac{dV^{XC}}{d\rho} \left| \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2} \frac{d^2 V^{XC}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \end{aligned} \quad \text{III.40}$$

Où :

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2 \rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_\tau) i^L Y_L(r_\tau) \quad \text{III.41}$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_\tau^{XC}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{XC}(r_\tau) i^L Y_L \quad \text{III.42}$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale. [22]

$$\mu^{XC} = \frac{d V^{XC}}{d\rho}; \quad \eta^{XC} = \frac{d V^{XC}}{d^2\rho}; \quad \gamma^{XC} = \frac{d^3 V^{XC}}{d^3\rho} \quad \text{III.43}$$

III.10 . Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III.40) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre. [22]

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} \phi_{LK\tau}^H(r_\tau) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \phi_{LK\tau}^J(r_\tau) \quad \text{III.44}$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} H_{LK\tau}(r_\tau) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} Y_{l\tau} J_{LK\tau}(r_\tau) \quad \text{III.45}$$

Où $A_{LK\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{LK\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{LK\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'K'\tau'} S_{L'K'\tau'}^{K\lambda}(K) A_{L'K'\tau'}^{K\lambda} \quad \text{III.46}$$

III.11 . Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad \text{III.47}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'K'LK}^{\tau(i)}$ en utilisant les propriétés de transformation des coefficients

variationnels , ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.[22]

$$\hat{T}_{L'K'LK}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{\kappa\lambda*} B_{Lk\tau}^{\kappa\lambda} \quad \text{III.48}$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$\hat{T}_{lmK'lK}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1K'l m_2 k}^{\tilde{g}-1(i)}(\gamma) \quad \text{III.49}$$

III.12. Harmonique sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit [22] :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad \text{III.50}$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad \text{III.60}$$

Et p_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{III.70}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{III.71}$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m - m'$ et $l'' = |l - l'|, |l - l'| + 2, \dots, l + l'$. Les relations suivantes soient valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad \text{III.72}$$

III.13 Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement, et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires.

L'approche de l'orbital Muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $h_l(kr) Y_L(\hat{r})$ se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L=(l, m)$ et il

est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure III.3.

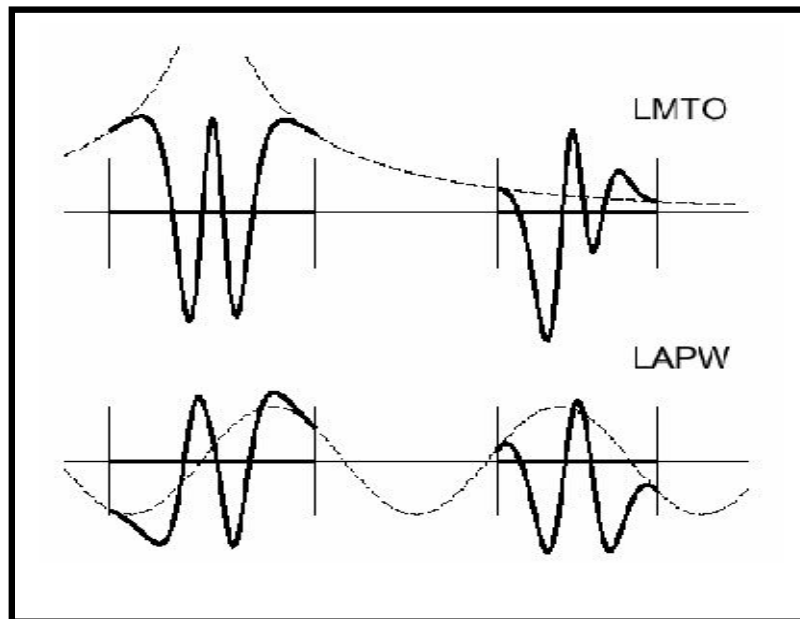


Figure III.3: une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère.[18,19,20,21]

III.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de

Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \epsilon H_L(r)$ où $\epsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du coeur, les énergies du niveau liaison-coeur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode

LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base.

Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références:

- [1] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)..and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” Solid State Physics, 54:1-218, 2000.
- [2] . M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [3]. Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schuler,M., Phys. Rev. B 26, (1982) 4199.
- [4] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)
- [5] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [6] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [7] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981).
- [8] M.Methfessel, M.van Schilfgaarde, R.A.Casali “A Full-Potential LMTO Method Based on Smoth Hankel Functions”, Vol. 535 of the series Lecture Notes in Physics pp 114-147,2000.
- [9] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B, 37, 1988, p 10269.
- [10]. E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [11] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [12] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [13] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [14] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [15] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [16]. O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).
- [17]. G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [18] O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).
- [19] C. G. Broyden, Math. Comp. L9,577 (1965).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [21] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.

[22] <http://savrasov.physics.ucdavis.edu/mindlab/MaterialResearch/MINDLab/Help/DMFTLab.htm>

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions :

IV.1 Introduction :

De nos temps, les industries électroniques connaissent une révolution considérable par l'usage vaste des terres rares ; matériaux récemment découverts dotés (menus) de propriétés électroniques et magnétiques incontestables et qui font encore l'objet de recherches très larges.

Notre étude de ces matériaux intéresse les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques qui ont donné à ces matériaux communément connus sous le terme de « terres rares » toute cette valeur industrielle et économique.

IV.2 Détail de calcul :

Les calculs ont été effectués par le code LMTART (Mstudio Mindlab 5.0) [1]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères (IR). Le code utilise une base plus complète que d'autres programmes conçus pour le même objectif. Dans les régions (IR), les fonctions de base sont présentées par des séries de Fourier. À l'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code « Mstudio Mindlab 5.0 » permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique et déterminer la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2], dans la version LDA (approximation de la densité locale), et dans sa version GGA (approximation du gradient généralisé) .

Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée LDA où GGA paramétrisée par Perdew-Wang [3]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

Résultats et discussions

Dans nos calculs, la première étape consiste à déterminer l'énergie du cutoff (E_c) pour assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale de terres rares étudiées en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad \text{IV.1}$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot} en fonction du volume (v), et le module compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad \text{IV.2}$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad \text{IV.3}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente. Nous avons calculé automatiquement, l'énergie de cutoff E_{Cut} (en Rydberg), le rayon du muffin-tin RMT (en unité atomique) pour chaque position atomique dans la région interstitielle et les fonctions de base (s p d) qui sont développées dans un nombre d'ondes plane (PW), ils sont récapitulés dans le tableau (IV.1).

IV. 3. Les principales structures étudiées:

IV. 3.1. Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1):

C'est une phase nommée aussi «rock-salt» typique des composés ioniques. Elle doit sa nomenclature à l'un de ses composants & elle appartient au système cubique. La structure NaCl est représentée par deux cubiques à faces centres décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, (figure IV.1). L'espace groupe est $Fm\bar{3}m$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [5], ou le numéro "225" (dans les Tableaux internationaux pour la cristallographie), cependant la désignation *Strukturbericht* [6] est "B1" le symbole de *Pearson* [7] est cF8. Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (4a) (Lu, Yb: 0, 0, 0) pour les cations et (4b) (X: 1/2, 1/2, 1/2) pour les anions. Le nombre de coordination de chaque atome dans cette structure est de 6: chaque cation est coordonné à 6 anions aux sommets d'un octaèdre, et de même, chaque anion est coordonné à 6 cations aux sommets d'un octaèdre.

IV. 3.2. Structure de type Chlorure de Césium CsCl (B2):

Une structure dite « chlorure de césium » où on peut prendre la maille CsCl pour un cube avec des ions Cs^+ aux 8 sommets et l'ion Cl^- au centre de ce cube. C'est une phase cubique simple avec deux atomes dans la maille unitaire de façon qu'un cube formé d'atomes d'une espèce renferme en son centre un atome de l'autre (figure IV.2). Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [5], ou "221" (dans les Tableaux internationaux pour la cristallographie). La désignation *Strukturbericht* [6] est "B2". Le symbole de *Pearson* [7] est cP2. Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (1a) (Lu, Yb:0,0,0) (1b) (X: 1/2,1/2,1/2). Le nombre de coordination de chaque atome dans la structure est de 8: le cation central est coordonné à 8 anions sur les coins d'un cube, comme illustré, et de façon similaire, l'anion central est coordonné à 8 cations sur les coins d'un cube.

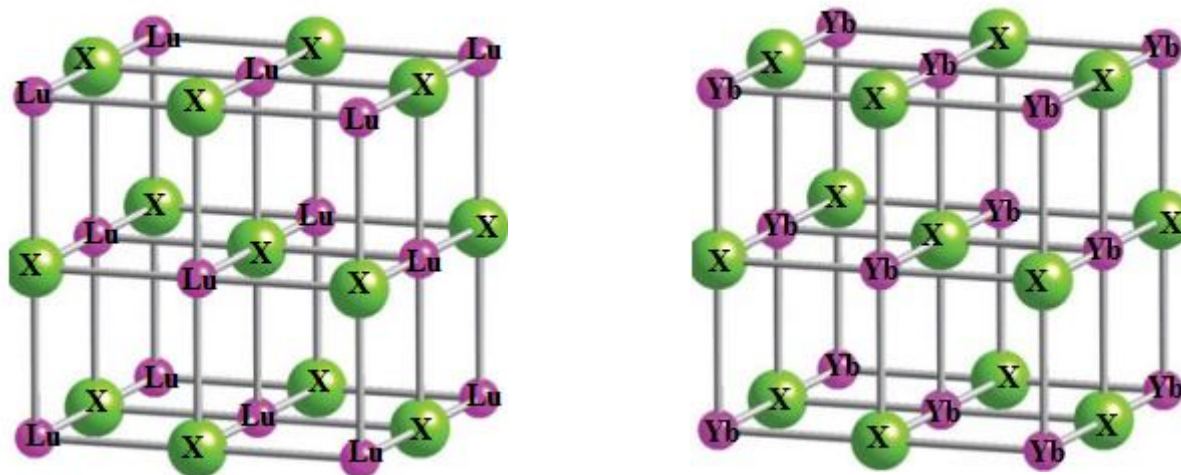


Figure IV.1 : structure B1 (rock-salt)

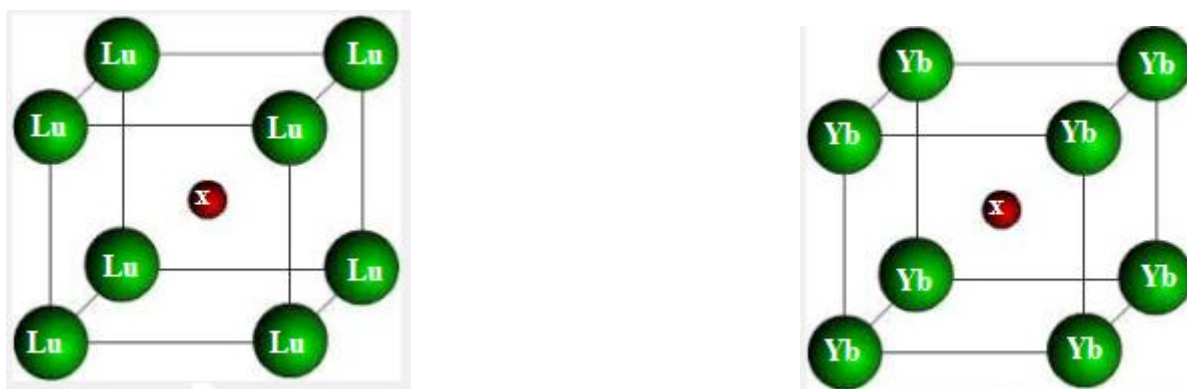


Figure IV.2 : structure B2 (chlorure de césium)

IV.4. Propriétés structurales des composés binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$:

Les calculs des propriétés structurales des composés binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$ faits dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA), qui dérivent toutes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) , imposent le recours à la méthode FP-LMTO décrite antérieurement (chapitre III) .

Les paramètres de ce calcul comme figurent dans les tableaux (IV-1), (IV-2) englobent l'énergie du Cutoff, le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

Résultats et discussions

Cette première étape est complétée par les calculs des propriétés structurales des composants afin de déterminer : les paramètres de réseaux ,les modules de compressibilités et leurs dérivées des éléments binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$ qui ont été effectués dans la phase B1 (NaCl) , B2 (CsCl) en calculant l'énergie totale en fonction du volume V.

La figure (IV-3) montre la variation de l'énergie totale en fonction de volume V dans la phase B1 (NaCl) , B2 (CsCl) en utilisant la LDA el LSDA pour les composés LuN , $LuBi$ et $LuSb$.

La figure (IV-4) montre la variation de l'énergie totale en fonction de volume V dans la phase B1 (NaCl) , B2 (CsCl) en utilisant la LDA el LSDA pour les composés YbN , $YbBi$ et $YbSb$.

A partir de l'ajustement des courbes des figures (IV-3),(IV-4) , et à l'aide de l'équation de Murnaghan [4], nous avons calculé les propriétés structurales des binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$.

Les figures (IV-5),(IV-6) présentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume V dans la phase B1 (NaCl) , B2 (CsCl) en utilisant la LDA et LSDA. On constate que nos composés binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$ cristallisent dans phase B1 (NaCl).

les paramètres du réseaux a_0 à l'équilibre, le module de rigidité et sa première dérivée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV-3). Ainsi, on constate que les composés binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$ se cristallisent dans la structure NaCl (B1) , résultat en parfaite harmonie avec les données expérimentales antérieures et des littératures intéressant les mêmes structures.

Les valeurs obtenues du paramètre de réseau a_0 de LuN , $LuBi$, $LuSb$ dans LDA sont de **4.826**, **6.105** et **5.903** Å ; et dans LSDA, elles sont de **4.827**, **6.106** et **5.921** Å respectivement. Ces valeurs avoisinent les valeurs expérimentales et théoriques. Pour les binaires YbN , $YbBi$ et $YbSb$, les valeurs du paramètre de réseau a_0 sont chiffrées à **4.605**, **6.125** et **5.966** dans la LDA et à **4.599**, **6.127** et **5.960** Å dans la LSDA respectivement.

Résultats et discussions

Pour le module de compressibilité des binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, est évalué dans LDA à : **391.102**, **70.721** et **97.775** et dans la LSDA à : **385.809**, **69.692** et **91.894** respectivement.

les valeurs du module de compressibilité sont de **186.729**, **59.694** et **57.783** dans LDA et de **175.26**, **59.253** et **57.048** dans LSDA pour les binaires YbN , $YbBi$ et $YbSb$ respectivement.

Les valeurs du module de compressibilité obtenues sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature et l'expérimental.

Résultats et discussions

Matériaux	Structure	PW	$E_{\text{cut total}}$ (Ry)	RMT (a.u)	
LuN (LDA)	B1	2974	94.929	Lu	2.644
				N	1.915
	B2	3070	101.969	Lu	2.800
				N	2.049
LuN (LSDA)	B1	2974	94.929	Lu	2.644
				N	1.915
	B2	3070	101.244	Lu	2.810
				N	2.057
LuBi (LDA)	B1	3942	72.161	Lu	2.882
				Bi	2.882
	B2	4168	76.792	Lu	3.166
				Bi	3.042
LuBi (LSDA)	B1	3942	72.036	Lu	2.885
				Bi	2.885
	B2	4168	77.875	Lu	3.083
				Bi	3.083
LuSb (LDA)	B1	3942	77.164	Lu	2.787
				Sb	2.787
	B2	4168	81.496	Lu	3.074
				Sb	2.953
LuSb (LSDA)	B1	3942	76.750	Lu	2.795
				Sb	2.795
	B2	4168	83.403	Lu	3.038
				Sb	2.919

Tableau IV.1 : Paramètres constitutifs de *LuN*, *LuBi* et *LuSb* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).

Résultats et discussions

Matériaux	Structure	PW	$E_{\text{cut total}}$ (Ry)	RMT (a.u)	
YbN (LDA)	B1	2974	104.268	Yb	2.48
				N	1.87
	B2	3070	101.969	Yb	2.800
				N	2.049
YbN (LSDA)	B1	2974	104.532	Yb	2.476
				N	1.868
	B2	3070	116.239	Yb	2.589
				N	1.953
YbBi (LDA)	B1	3942	71.539	Yb	2.895
				Bi	2.895
	B2	4168	78.050	Yb	3.079
				Bi	3.079
YbBi (LSDA)	B1	3942	71.564	Yb	2.894
				Bi	2.894
	B2	4168	78.050	Yb	3.079
				Bi	3.079
YbSb (LDA)	B1	3942	75.476	Yb	2.818
				Sb	2.818
	B2	4168	84.604	Yb	2.957
				Sb	2.957
YbSb (LSDA)	B1	3942	75.637	Yb	2.815
				Sb	2.815
	B2	4168	83.963	Yb	2.969
				Sb	2.969

Tableau IV-2: Paramètres constitutifs de *YbN*, *YbBi* et *YbSb* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).

Résultats et discussions

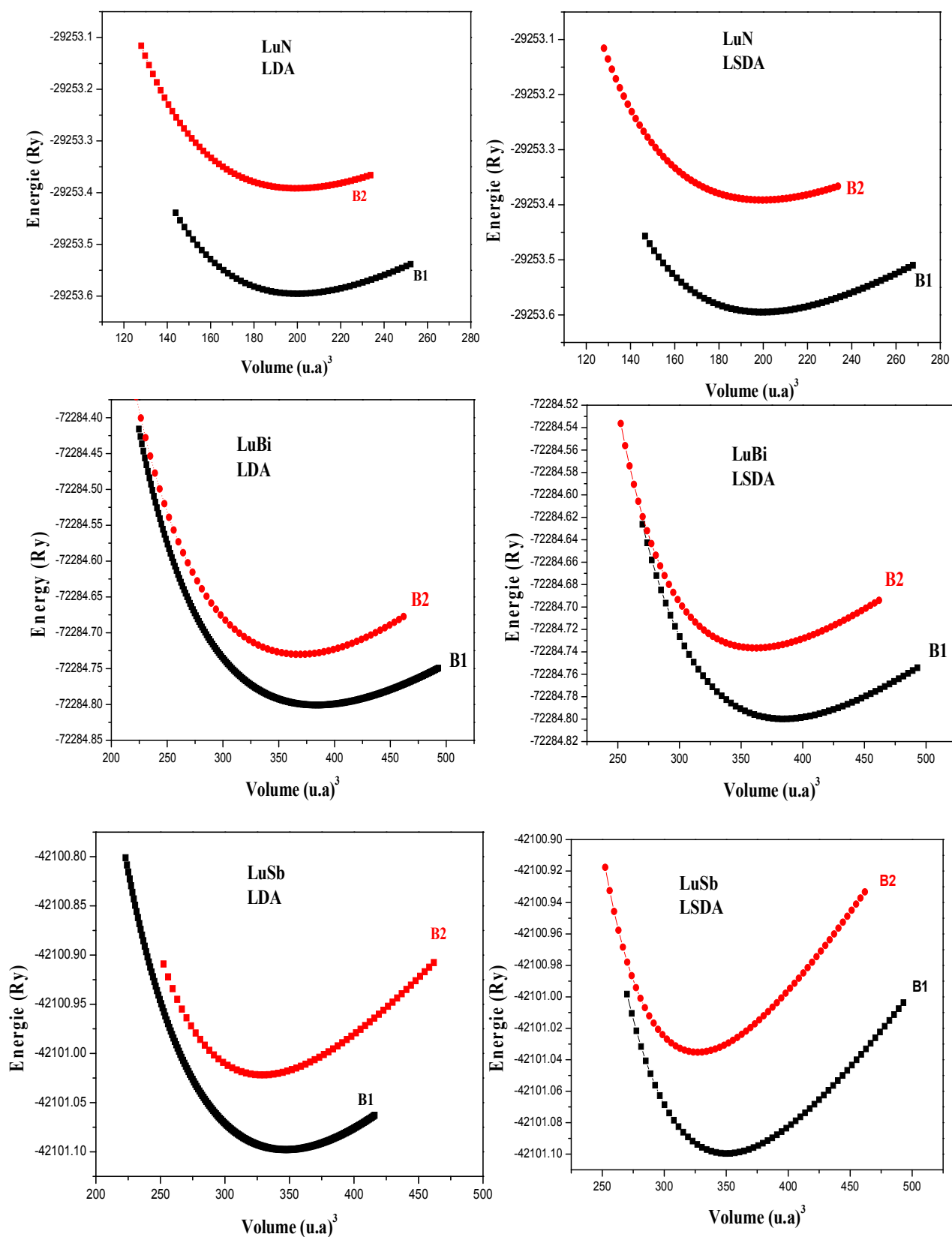


Figure IV.3. Propriétés structurales des composés binaires *LuN*, *LuBi*, *LuSb* dans *LDA* et *LSDA*.

Résultats et discussions

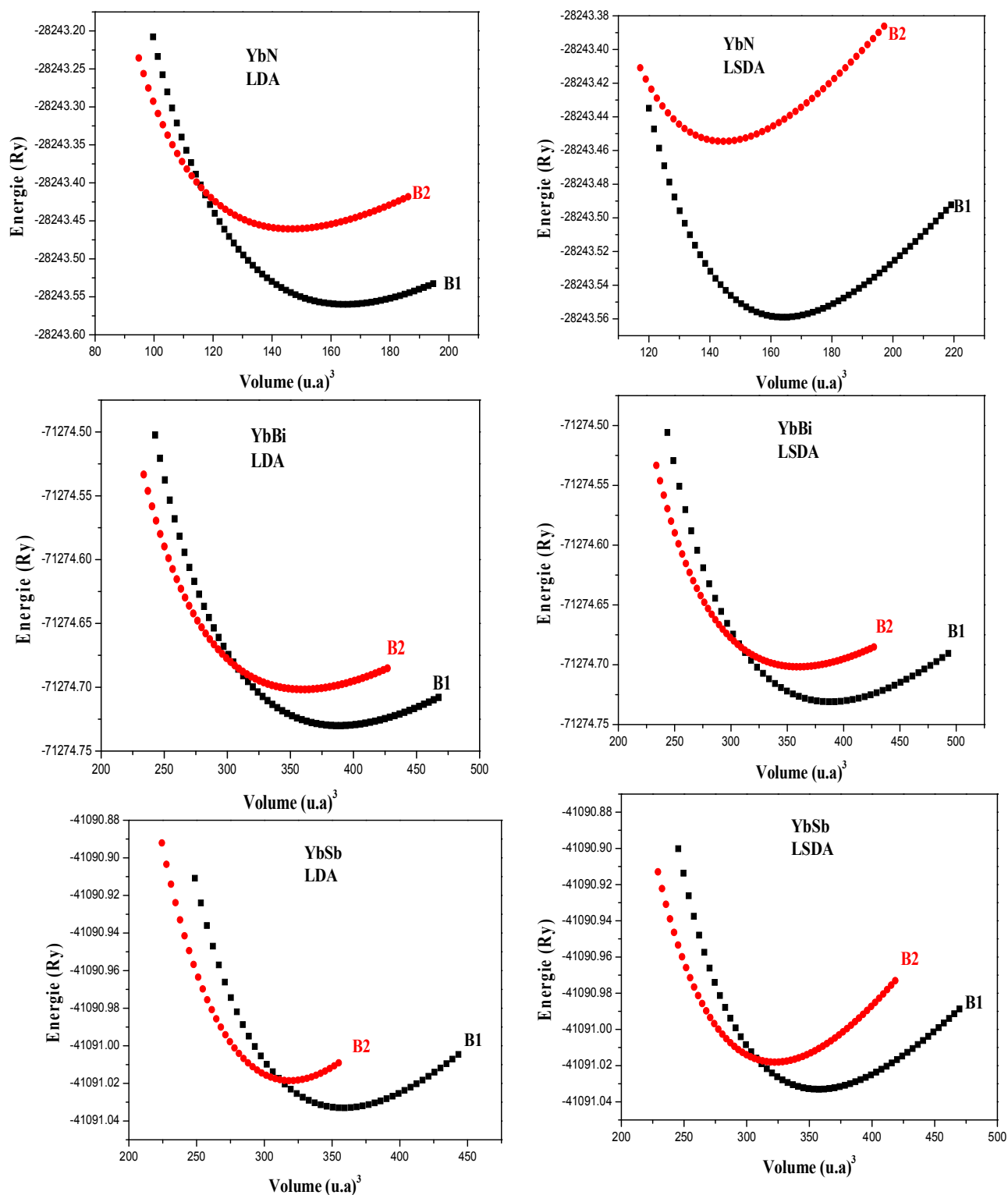


Figure IV.4. Propriétés structurales des composés binaires YbN, YbBi et YbSb dans LDA, LSDA

Résultats et discussions

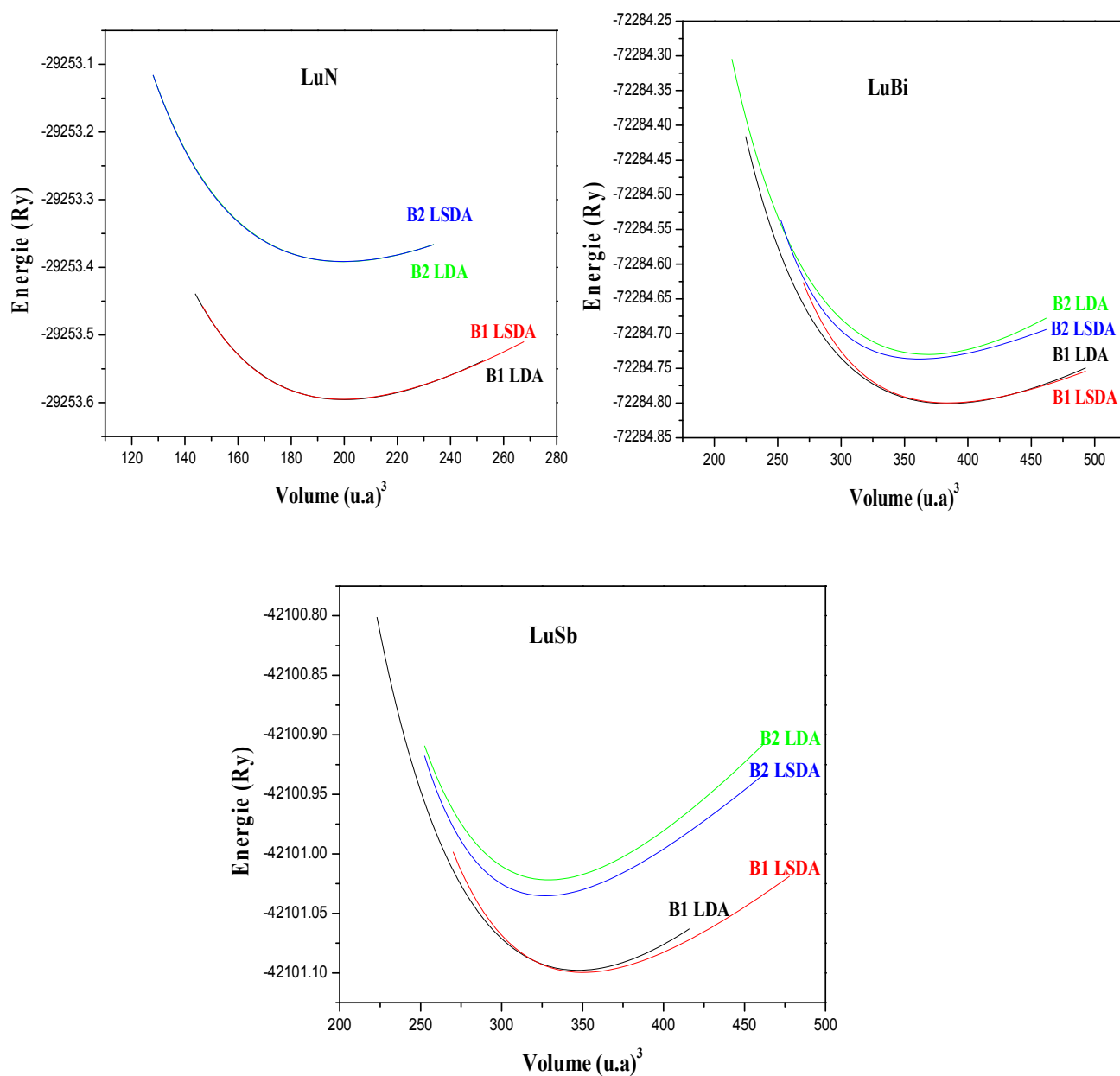


Figure IV-5 : Variation de l'énergie totale de *LuN*, *LuBi* et *LuSb* en fonction du volume en utilisant la LDA et LSDA

Résultats et discussions

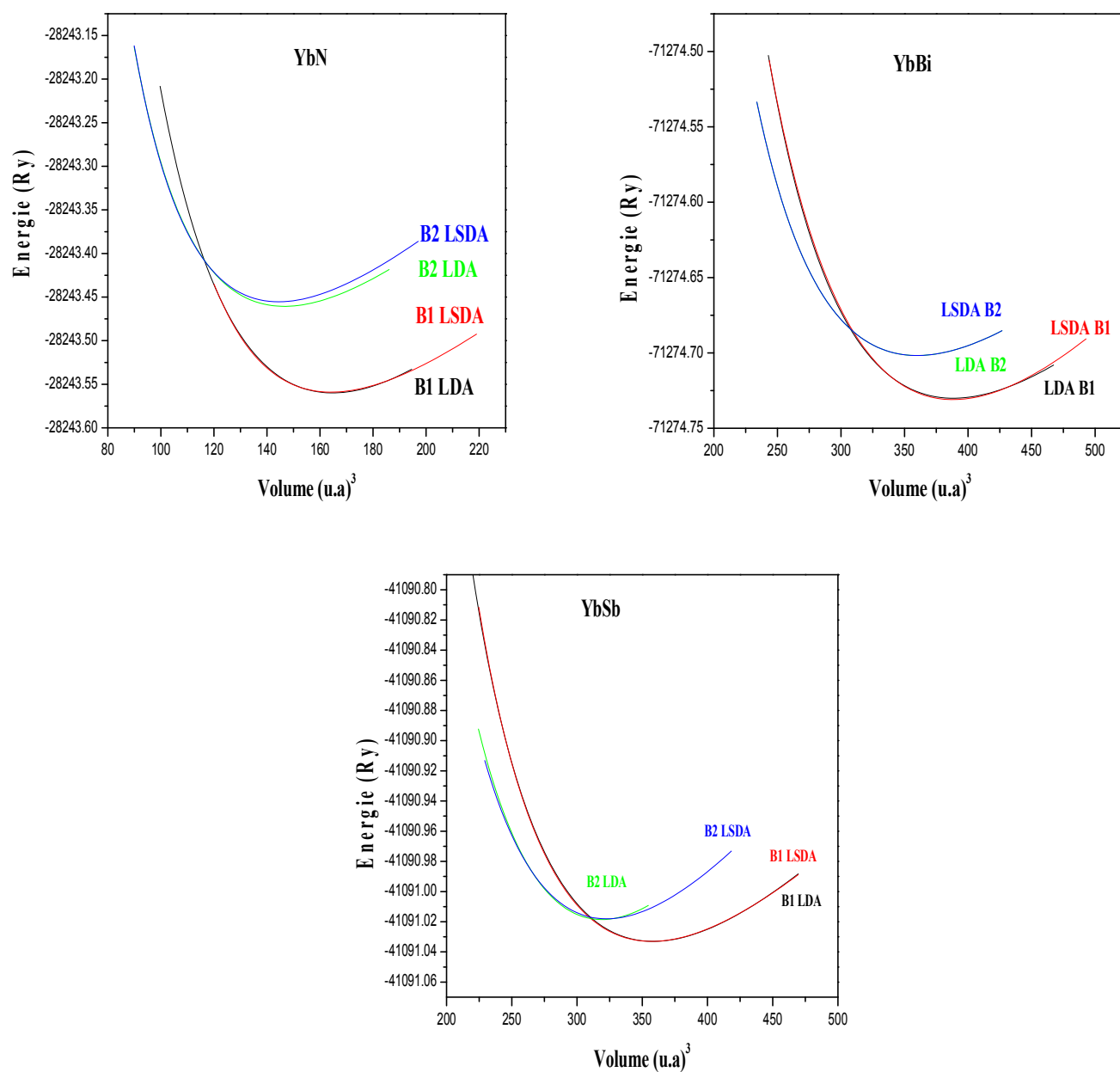


Figure IV- 6 : Variation de l'énergie totale de *YbN*, *YbBi* et *YbSb* en fonction du volume en utilisant la LDA et la LSDA

Résultats et discussions

Material	Structure	Reference	a (Å)	B(GPa)	B'
<i>LuN</i>	B1	Present (LDA)	4.826	391.102	3.72
		Present (LSDA)	4.827	385.809	5.83
	B2	Present (LDA)	2.963	345.963	4.14
		Present (LSDA)	2.975	422.273	3.87
<i>LuBi</i>	B1	Present (LDA)	6.105	70.721	3.59
		Present (LSDA)	6.106	69.692	4.98
	B2	Present (LDA)	3.772	72.633	5.16
		Present (LSDA)	3.769	74.103	5.59
<i>LuSb</i>	B1	Present (LDA)	5.903	97.775	3.47
		Present (LSDA)	5.921	91.894	5.10
		Experimental	6.040 ^a	53 ± 4 ^b	6 ± 8 ^b
		Autre calcule	6.113 ^c	58.0 ^c	3.75 ^c
	B2	Present (LDA)	3.653	111.596	4.48
		Present (LSDA)	3.645	108.361	5.73
		Experimental	3.719 ^b	66.40 ^b	4.11 ^b
<i>YbN</i>	B1	Present (LDA)	4.605	186.729	3.33
		Present (LSDA)	4.599	172.173	4.23
		Experimental	4.78 ^d		
		Autre calcule	4.083 ^e	173.77 ^e	
			4.787 ^f	130.55 ^g	
			4.982 ^j	136 ^h	
	B2			225.09 ^j	3.67 ^j
		Present (LDA)	2.789	169.379	3.88
		Present (LSDA)	2.775	173.055	4.15
		Autre calcule	2.932 ^j	283.39 ^j	4.79 ^j
<i>YbBi</i>	B1	Present (LDA)	6.128	53.960	3.86
		Present (LSDA)	6.127	59.253	3.43
	B2	Present (LDA)	3.764	51.313	4.02
		Present (LSDA)	3.764	51.460	4.02
<i>YbSb</i>	B1	Present (LDA)	5.966	57.783	3.82
		Present (LSDA)	5.960	57.048	4.02
		Autre calcule	6.082 ^k		
	B2	Present (LDA)	3.615	79.837	3.17
		Present (LSDA)	3.629	67.487	3.45

Tableau IV-3 : Propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés binaires *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb*

^a Ref[8]	^d Ref [11]	^g Ref [14]	^k Ref [17]
^b Ref[9]	^e Ref [12]	^h Ref [15]	
^c Ref [10]	^f Ref [13]	^j Ref [16]	

IV.5. Propriétés élastiques :

L'étude des forces mécaniques tient compte obligatoirement de l'élasticité des solides définie comme étant la réponse des matériaux aux forces appliquées.

Les forces mécaniques sont décrites par des tenseurs dits : tenseurs des contraintes et qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimension et/ ou en forme ou déformations sont également décrites par ces tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique.

Pour des petites contraintes, ce module élastique est constant et le matériau regagne sa forme initiale une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, la transformation est permanente ou plastique .Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (**voir figure IV-5.**)[\[18,19\]](#)

Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique .Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple. Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons et

Résultats et discussions

sur la stabilité de la structure .Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

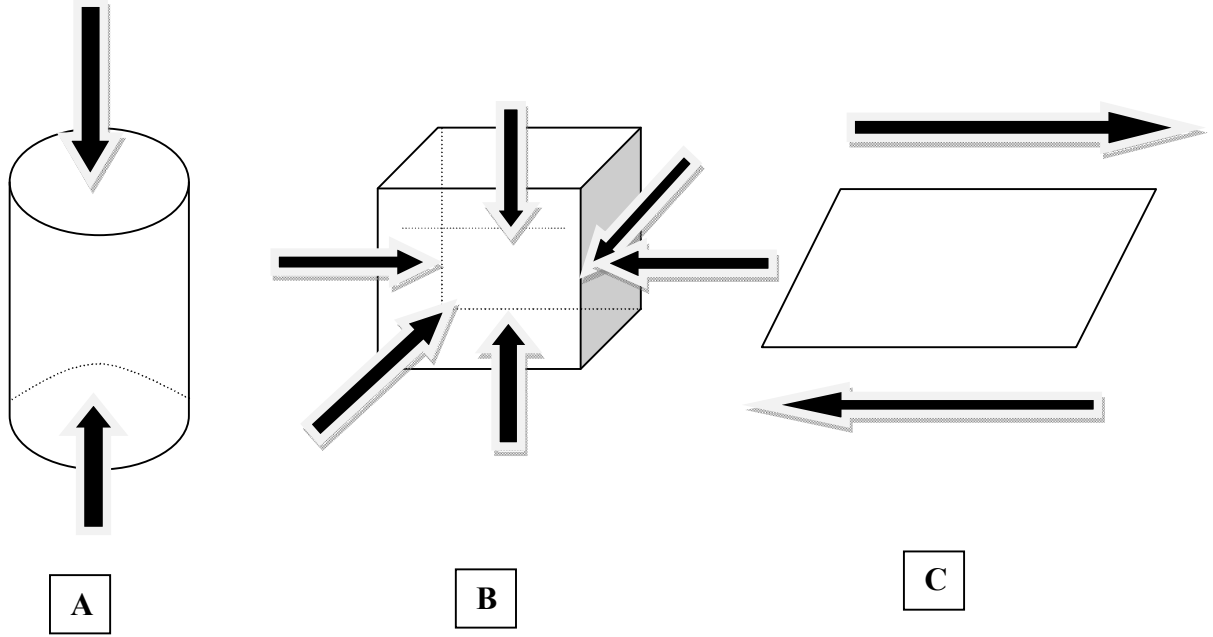


Figure IV-7: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement. [18,19]

Les matériaux cubiques disposent de trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} ,et C_{44} . L'évaluation de ces coefficients se fait par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [20]. Ainsi, leurs calculs sont possibles par la méthode de Mehl [21-22].

Le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} implique l'application d'un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé et sont donnés par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix}$$

Résultats et discussions

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé et est donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{IV.5}$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4] \quad \text{IV.6}$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression B_0 s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit :[23]

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{IV.7}$$

En combinant les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (IV.6).

Ainsi, la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} permet de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques).

Le module de cisaillement G , module d'Young E et le coefficient de Poisson σ sont souvent mesurés pour les matériaux polycristallins, et sont calculés en fonction des constantes élastiques C_{ij} déjà calculées en utilisant les relations

Le facteur d'anisotropie Zener A est une mesure du degré d'anisotropie à l'état solide. Il prend la valeur de 1 pour un matériau complètement isotrope. Pour des valeurs plus petites ou plus grandes que l'unité, il est une mesure du degré d'anisotropie. Le facteur d'anisotropie de Zener (A) est calculé à partir des valeurs

actuelles calculées des constantes élastiques, il est défini en utilisant la relation [24] suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{IV.8}$$

Le module de cisaillement ou module de glissement G est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope [25], G est défini comme le rapport de la contrainte de cisaillement à la déformation de cisaillement. Il est défini en utilisant la relation suivante:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{IV.9}$$

Le coefficient de *Poisson* ν [26], décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale. Il est défini en utilisant la relation suivante:

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{IV.10}$$

Le module d'Young E [27], ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope. Il est défini par la formule suivante:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{IV.11}$$

Les figures (IV-8,IV-9) résument le tracé de l'évolution de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée en orthorhombique et en monoclinique. Notons que l'énergie a une forme linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B / G sont résumés dans le tableau (IV.5)

Résultats et discussions

Tableau IV.5: Constantes élastiques , C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A pour LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$.

Materiaux	structure	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11}-C_{12}$	B	G	E	A	ν	B/G
<i>LuN</i>	LDA	802.92	185.193	221.396	555.58	391.102	256.383	631.219	0.796	0.231	1.525
<i>LuBi</i>	LDA	220.792	- 8.626	186.968	238.046	70.721	158.064	271.741	1.570	-0.14	0.447
<i>LuSb</i>	LDA	317.976	- 12.32	242.536	330.296	97.775	211.5808	368.753	1.468	-0.12	0.462
	Autre	122.77 ^a	23.14 ^a	23.34 ^a	-	-	-	-	-	-	-
	calcule	122.36 ^c	25.89 ^c	21.37 ^c							
<i>YbN</i>	LDA	668.842	-54.32	333.25	723.169	186.734	344.58	640.040	0.921	-0.071	0.541
<i>YbBi</i>	LDA	444.864	-141.49	246.077	586.356	53.961	264.917	301.441	0.839	-0.431	0.203
<i>YbSb</i>	LDA	223.73	-25.195	111.487	248.936	57.780	116.675	209.212	0.895	-0.103	0.495

Pour étudier la stabilité des composés *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb* dans la structure de B1, on a calculé les constantes élastiques du réseau à l'équilibre et on a comparé les résultats obtenus avec les critères de stabilité à l'aide des relations [28-29] suivantes :

$$C_{11}-C_{12}>0, C_{44}>0$$

IV.12

Nous avons trouvé que nos composés *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb* dans la structure de B1 sont élastiquement stables.

Nos constantes élastiques obtenues sont représentées dans le tableau (IV.5), de plus que nos matériaux obéissant à ces conditions de stabilité sous caution que C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées respectent également les conditions de stabilité, ce qui signifie que:

$$C_{12} < B < C_{11}.$$

IV.13

Résultats et discussions

On remarque que la valeur de B (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques; a presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des composés LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$.

On peut voir dans le tableau (IV.5) que les valeurs calculées de A sont inférieures à 1 pour les composés LuN , YbN , $YbBi$ et $YbSb$ qui présentent un comportement anisotrope et pour les deux binaires $LuBi$, $LuSb$, les facteurs d'anisotropie calculés sont donnés dans le tableau (IV.5) sont supérieurs à 1.

Le module de cisaillement (G) de chacun des binaires LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$ sont figurés dans le tableau (IV.5)

Le module de Young E est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide. Dans notre calcul la valeur du module de Young pour le composé YbN (640.040) est plus élevée que celle respectivement de LuN (631.219) de $LuSb$ (368.753) de $YbBi$ (301.441), de $LuBi$ (271.741) et que celle de $YbSb$ (209.212). Nous concluons que YbN est le matériau le plus rigide parmi nos composés. Les valeurs du module de Young sont indiquées sur le tableau (IV.5).

La valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieure à 1,75, c'est à dire, si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile [42], nos composés sont classés comme matériaux fragiles.

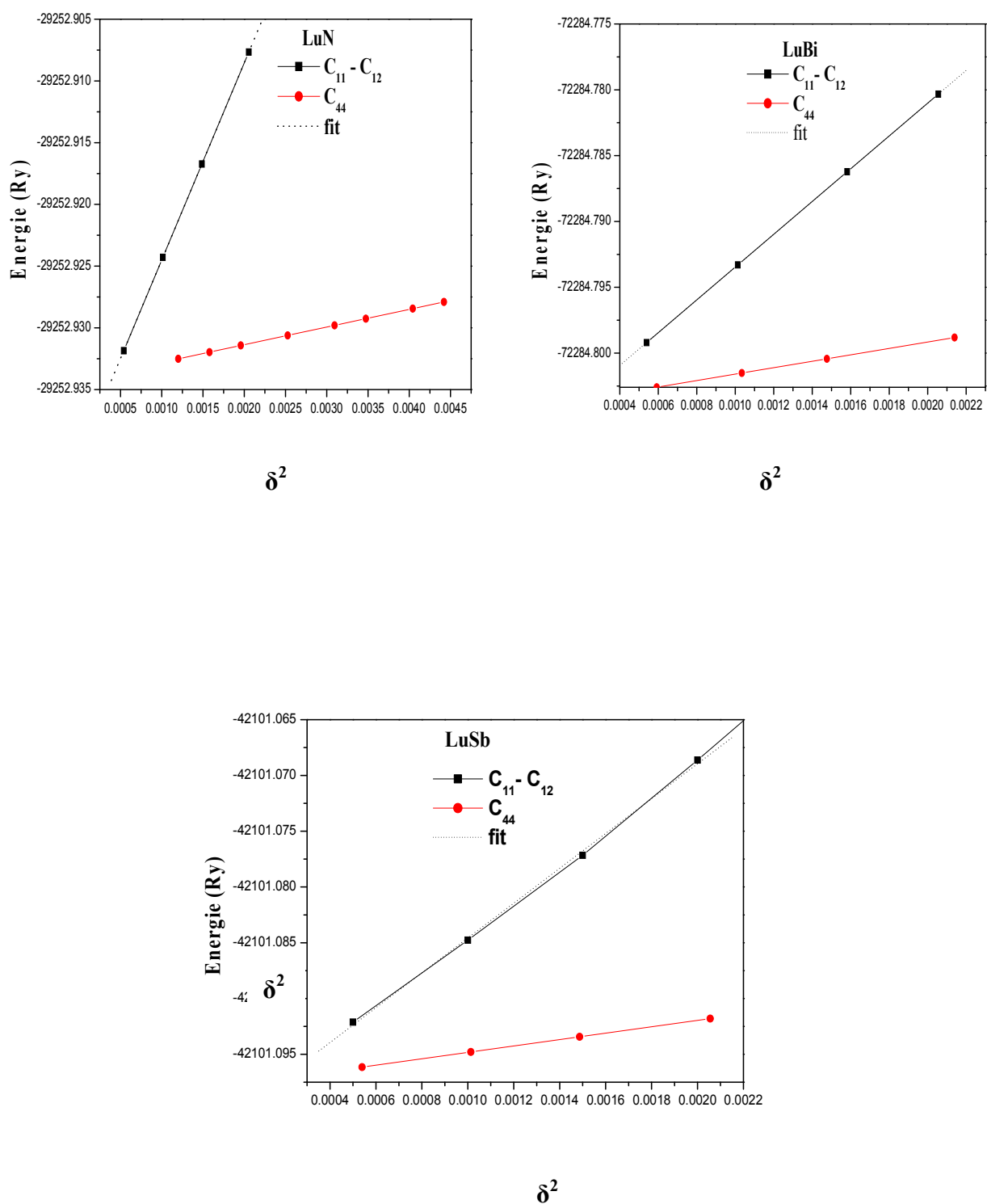


Figure IV.8: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à LuN , LuBi et LuSb

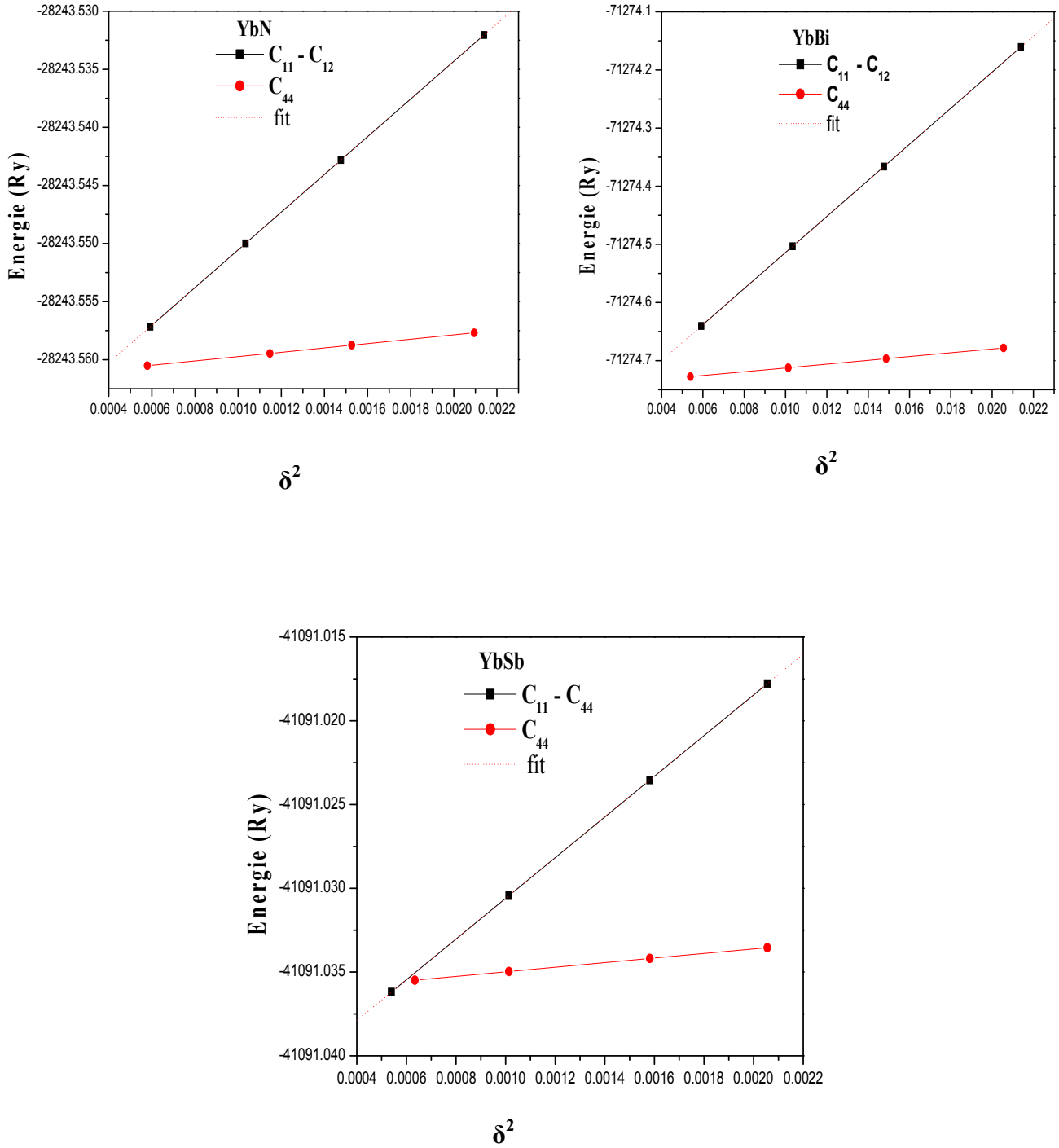


Figure IV.9: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à YbN , YbBi et YbSb.

IV.6. Les propriétés électroniques :

IV .6.1 Structure de bandes :

A l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité, on a calculé les propriétés électroniques de nos matériaux *LuBi*, *LuSb* , *YbN*, *YbBi* et *YbSb* dans la structure NaCl, en utilisant l'approximation pour le potentiel d'échange et de corrélation: LSDA. Pour le binaire *LuN* on a utilisé l'approximation LDA.

Les structures de bandes calculées le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin calculées par FP-LMTO sont exposées sur les figures (IV-8) ,(IV-9) pour les composés *LuN*, *LuBi*, *LuSb* , *YbN*, *YbBi* et *YbSb* respectivement.

Les topographies des structures des bandes des composés binaires *LuBi*, *LuSb* , *YbN*, *YbBi* et *YbSb* montrent clairement la métallicités totales de ses composés, et ceci vue la taille des atomes à base de terre rares qui contiennent les états "d" influe et rend les résultats ainsi.

Comme l'azote (N) est pauvre en électron, le composé *LuN* est un semi-conducteur à gap indirect près de **X- Γ** avec une valeur de **0.0568 (ev)**.

IV.6.2. La densité d'état :

Pour mieux comprendre la structure de bande, nous avons calculée les densités d'états totales et partielles de nos composés.

Nous exposons dans les figures (IV-10),(IV-11) les densités d'états totales et partielles pour nos composés.

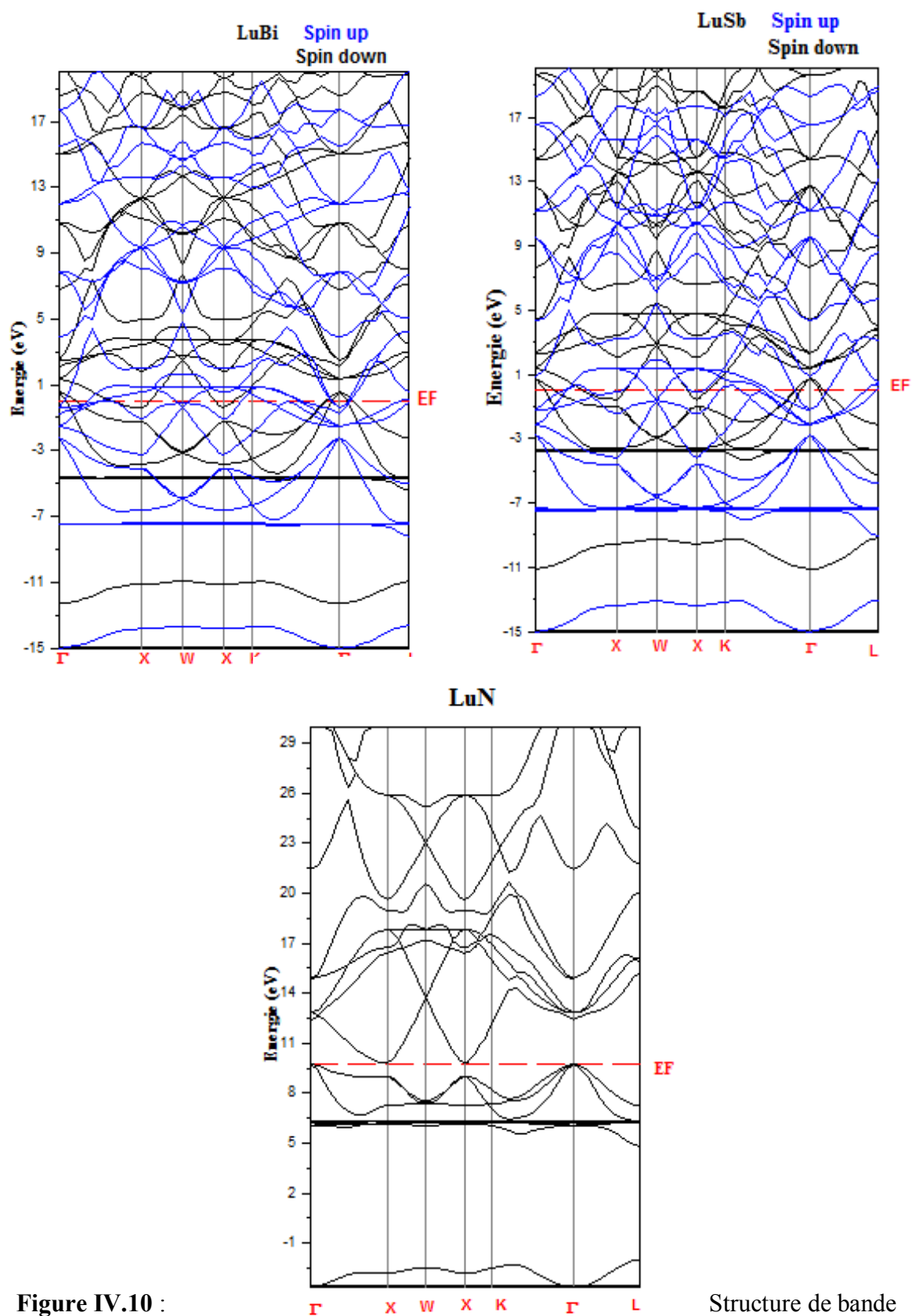


Figure IV.10 :
électronique du
($X=N,Bi,Sb$)
LSDA.

Structure de bande
composés LuX
calculées avec LDA et

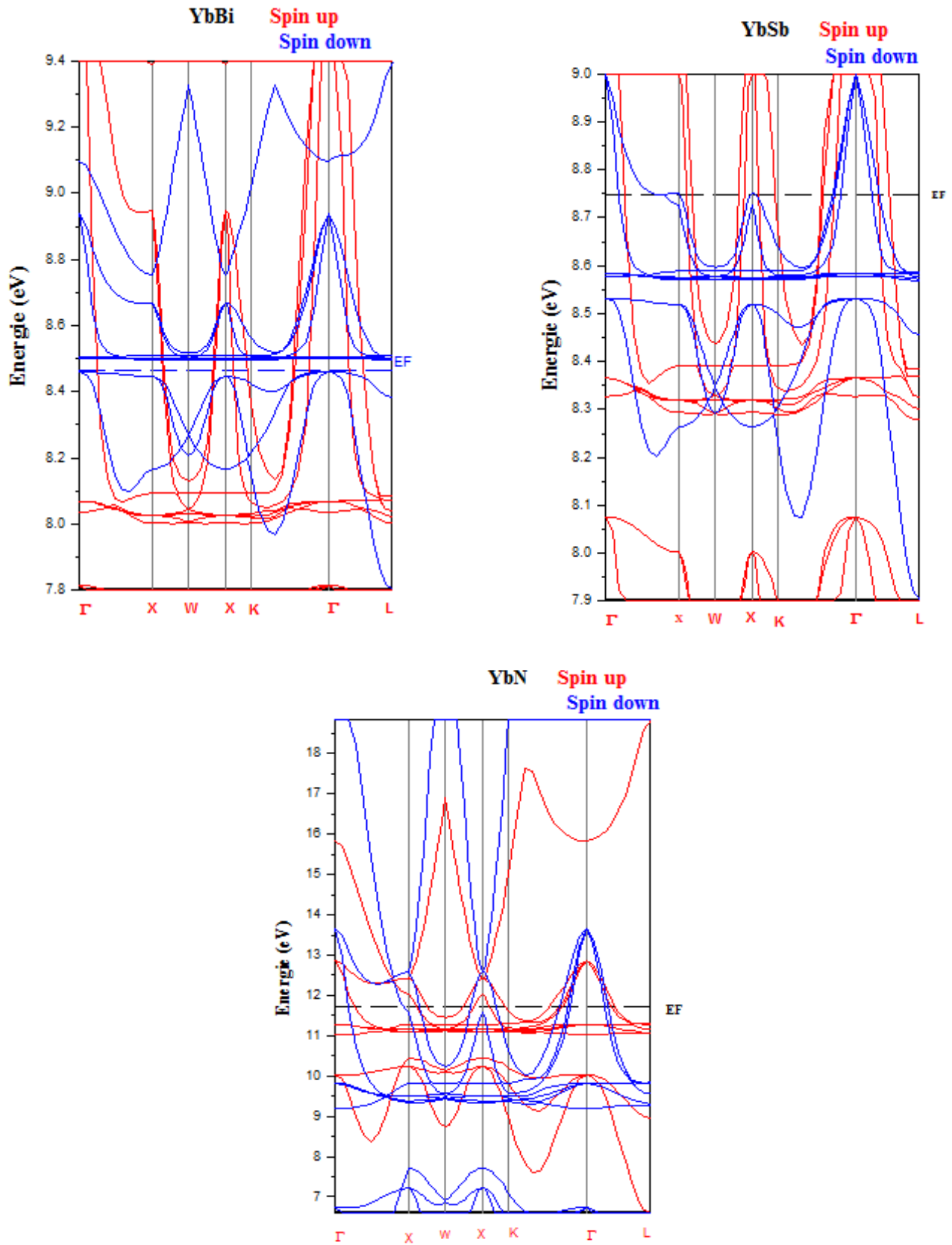


Figure IV.11 : Structure de bande électronique des composés YbX ($X=N, Bi, Sb$) calculées avec LSDA.

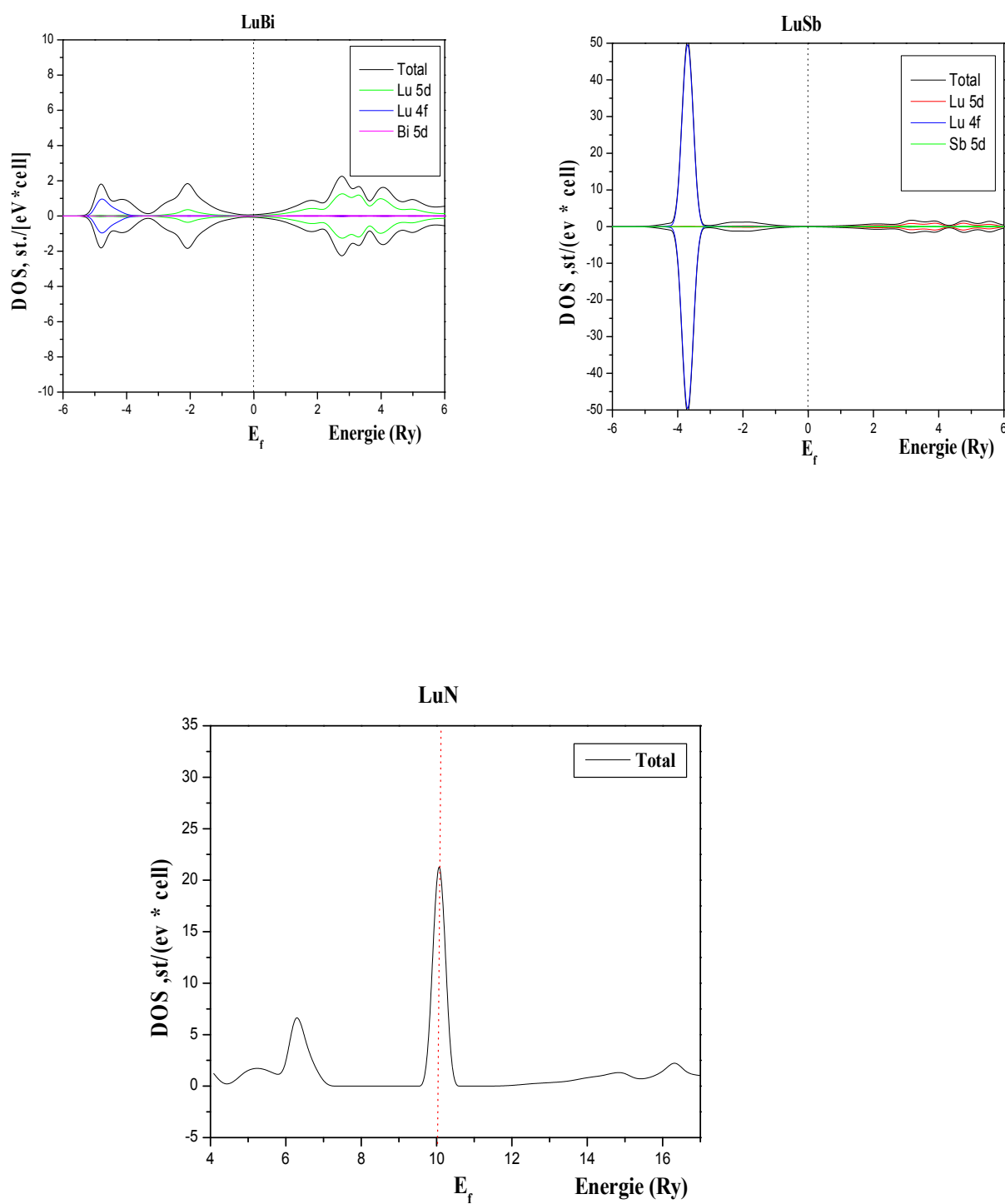


Figure IV.12 : Densités d'états totales et partielles du composés *LuN, LuBi, LuSb* avec l'approximation LDA et LSDA.

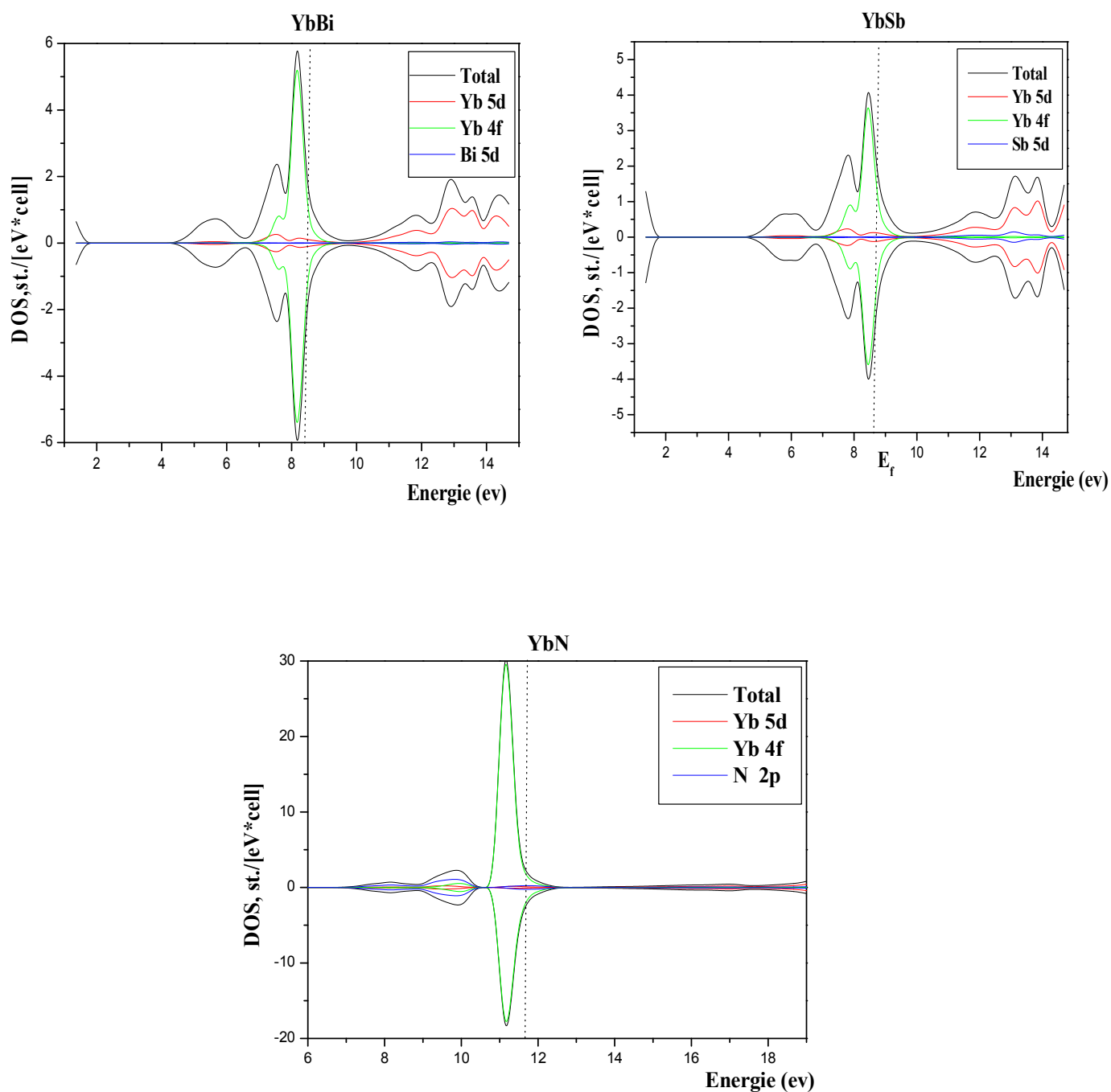


Figure IV.13 : Densités d'états totales et partielles du composés *YbN*, *YbBi*, *YbSb* avec l'approximation LSDA.

III.7. Propriétés thermodynamiques :

Pour étudier les propriétés thermiques de nos composés *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb* sous haute température et haute pression, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye[30] dans la phase la plus stable NaCl. En premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS afin de déterminer leurs paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression zéro, puis tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 1600 K. où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement l'effet de la pression valide dans l'intervalle de 0 à 50 GPa. La quasi-harmonique Debye Modèle telle que transposée dans le programme *Gibbs* [31].est appliquée avec succès pour prédire les propriétés thermiques.

Dans le modèle de *Debye* quasi-harmonique, la fonction de *Gibbs* non-équilibre $V^*(V,P,T)$ prend la forme de:

$$G^*(V,P,T) = E(V) + PV + V_{ib\theta}(V,T) \quad \text{IV.14}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule élémentaire des matériaux, $\theta(V)$ est la température de Debye, et l'énergie vibrationnelle libre d'*Helmoltz* A_{vib} [32-33]. peut s'écrire:

$$A_{vib} = NkT \times \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad \text{IV.15}$$

Où $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de *Debye*, K est la constante de *Boltzmann* et n est le nombre d'atomes par cellule unitaire. Pour un solide isotropique, la température de *Debye* θ_D est donnée par l'expression [34].

$$\theta_D = \frac{h}{K} [6\pi^2 V^{1/2}]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{IV.16}$$

Où M est la masse moléculaire de la cellule élémentaire, σ le coefficient de *Poisson* et le module de compressibilité adiabatique approchée par la compressibilité statique B_S , il est donné par l'expression [35]:

$$B_S \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad \text{IV.17}$$

et $f(\sigma)$ est donnée par les références [36-39]:

Par conséquent, la fonction de Gibbs pour non d'équilibre $G^*(V, P, T)$ comme fonction de (V, P, T) peut être réduit par rapport au volume V comme:

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} = 0 \quad \text{IV.18}$$

En résolvant l'équation, on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS). Le module de compression isothermique apparent [34] est donnée par :

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad \text{IV.19}$$

La capacité thermique C_V et la dilatation thermique (α) sont exprimées par [38].

$$C_V = 3nK \left[4 D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{IV.20}$$

$$\alpha = - \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{IV.21}$$

Où γ le paramètre de Grüneisen est défini comme étant: [32]

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{IV.22}$$

IV.7.1. Influence de la température sur le Volume normalisé:

La relation normalisée entre le volume et la pression à températures différentes est représentée sur les figures (IV.12) pour les binaires LuN, LuBi, LuSb, YbN, YbBi et YbSb. On remarque que le volume augmente de manière linéaire lorsque la température augmente. Le taux d'augmentation est plus important pour la gamme de température supérieure à 100 K. D'autre part, avec l'augmentation de pression P , le volume relatif V diminue à une température donnée.

Résultats et discussions

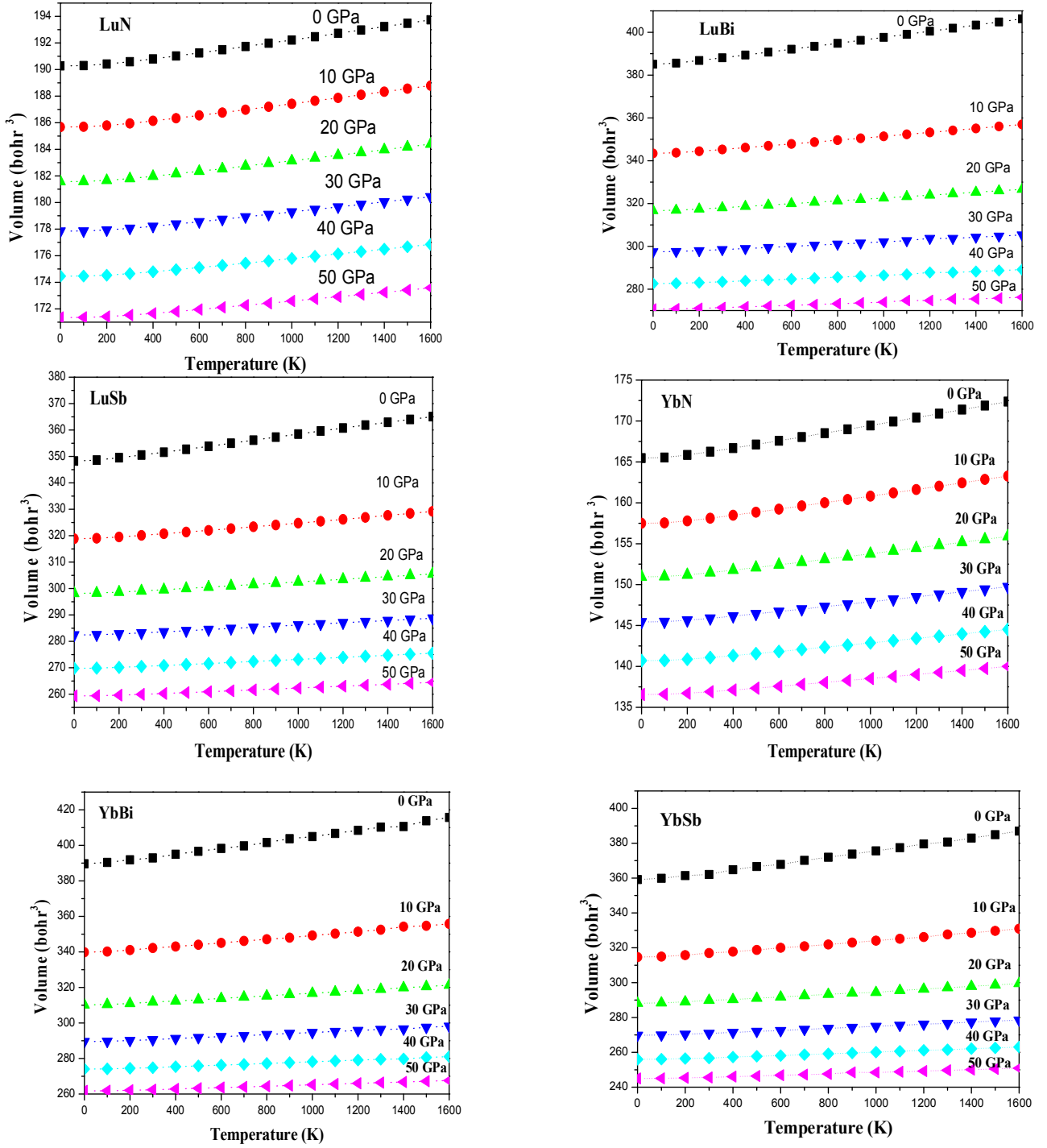


Figure IV.14: Variation du volume V en fonction de la température à différentes pressions pour les binaires LuN , LuBi , LuSb , YbN , YbBi et YbSb .

IV.7.2. Influence de la température sur les capacités calorifiques:

La capacité thermique, appelée aussi chaleur massique ou chaleur spécifique, est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un (01) kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié. La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever d'un (01) degré la température d'une substance. Bien évidemment, l'accumulation d'énergie par les molécules dépend de plusieurs facteurs dont la température. Une façon commode de suivre cette accumulation d'énergie interne est de mesurer les capacités calorifiques ou encore les chaleurs latentes. On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constants soit respectivement C_P et C_V . Les grandeurs molaires sont surmontées d'une barre horizontale,

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \text{IV.23}$$

Où E est l'énergie interne et H l'enthalpie.

La capacité calorifique à pression constante, C_P , est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant, C_V , est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant. La différence entre la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad \text{IV.24}$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT} \quad \text{IV.25}$$

Soit

$$C_P = C_V + \frac{dPV}{dT} \quad \text{IV.26}$$

Résultats et discussions

En phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines vu que la variation du produit PV avec la température est négligeable.

$$C_P = C_V$$

IV.27

La Loi de Dulong (1785-1838) et Petit (1791-1820) [40], énoncée en 1819 donne une valeur voisine de $3R$ où R à la capacité calorifique molaire pour les gaz parfaits.

La Loi de Newmann et Kopp affirme que la chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants, la capacité calorifique des composés formés de deux atomes devrait être égale au double de celle observée pour les composés monoatomiques, soit 50 J.mol^{-1} .

Dans le cas des solides, la loi de Dulong et Petit à hautes températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température, C_V varie en T^3 du fait de la contribution des phonons. La contribution des électrons qui est proportionnelle à la température est ajoutée pour les métaux.

La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 50 GPa pour les composés *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb* sont montrées sur les figures (IV.15).

Il se trouve que lorsque $T < 500 \text{ K}$, la capacité calorifique C_V varie en T^3 [41], en fonction de la température. A plus haute température ($T > 500 \text{ K}$) C_V tend vers la limite Petit et Dulong, on note la valeur **49.48 J.mol/K** pour *LuN*, **49.5 J.mol/K** pour *LuBi*, **49.7 J.mol/K** pour *LuSb*, **49.32 J.mol/K** pour *YbN*, **49.68 J.mol/K** pour *YbBi* et **50.1 J.mol/K** pour *YbSb*.

Résultats et discussions

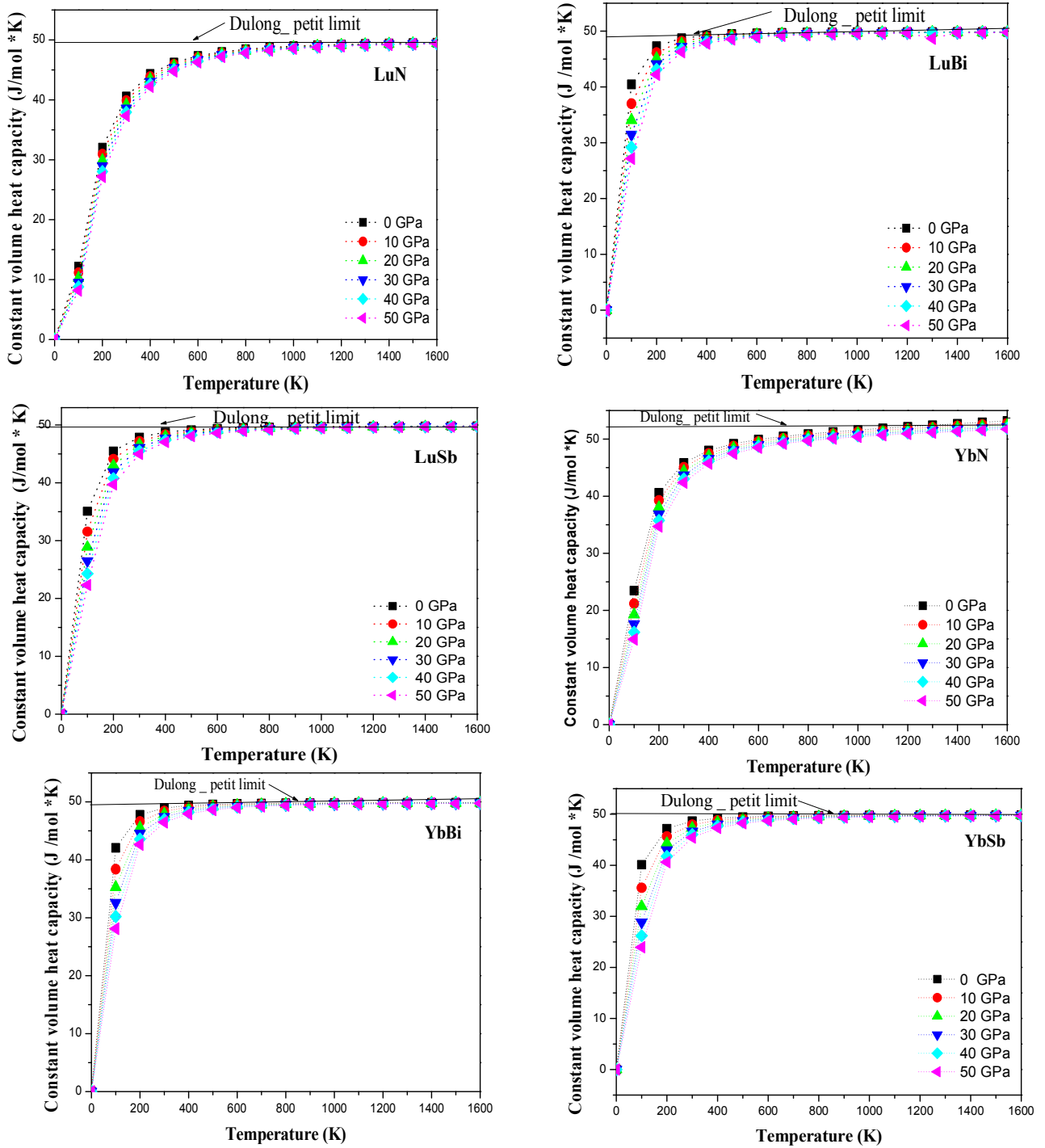


Figure IV.15 : la variation de la capacité C_v calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés LuN, LuBi, LuSb, YbN, YbBi et YbSb.

Résultats et discussions

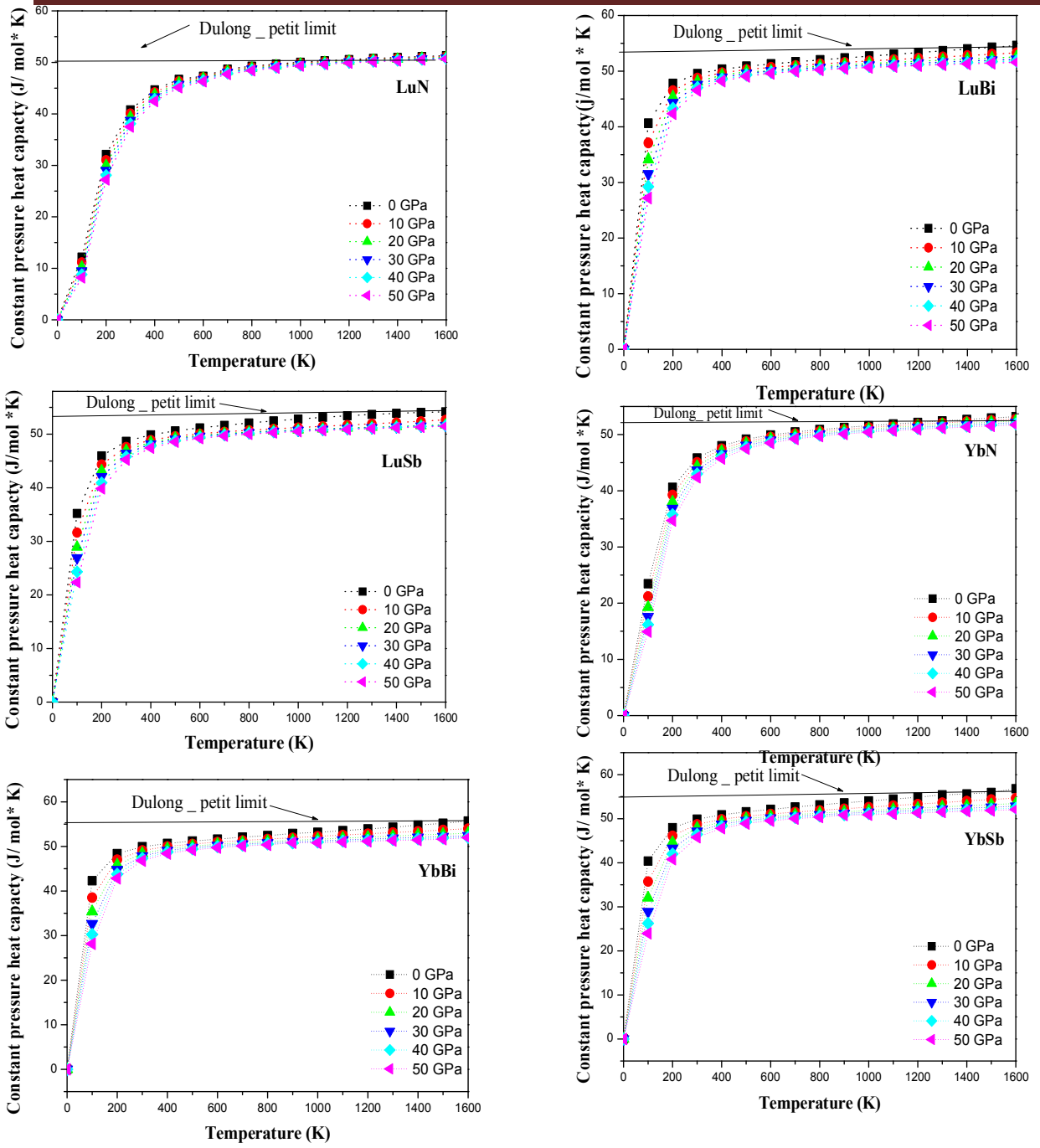


Figure IV.16 : La variation de la capacité C_p calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour les binaires LuN, LuBi, LuSb, YbN, YbBi et YbSb..

IV.7.3. Influence de la température sur le module de compressibilité:

La variation en fonction de la température du module de compressibilité B pour les différents composés LuN , $LuBi$, $LuSb$, YbN , $YbBi$ et $YbSb$ est représentée sur les figures: (IV.17); (IV.18). On voit bien que pour des températures inférieures à 100 K, la valeur du module de compressibilité B reste à peu près constante en raison de la faible variation du volume de la maille élémentaire. A des températures supérieures à 100 K et allant jusqu'à 1600 K, on voit que B diminue avec des valeurs croissantes de température pour les matériaux LuN , $LuBi$, YbN , $YbBi$; et $YbSb$. on remarque que le module de compressibilité B augmente au température de 1000 K et il prend la valeur de **101.58 GPa** pour le binaire $LuSb$.

A la température zéro et la pression zéro la valeur du module de compressibilité se trouve égale **390.57 GPa** pour LuN , **70.61 GPa** pour $LuBi$, **96.8 GPa** pour $LuSb$, **186.19 GPa** pour YbN , **56.68 GPa** pour $YbBi$, **58.17 GPa** pour $YbSb$.

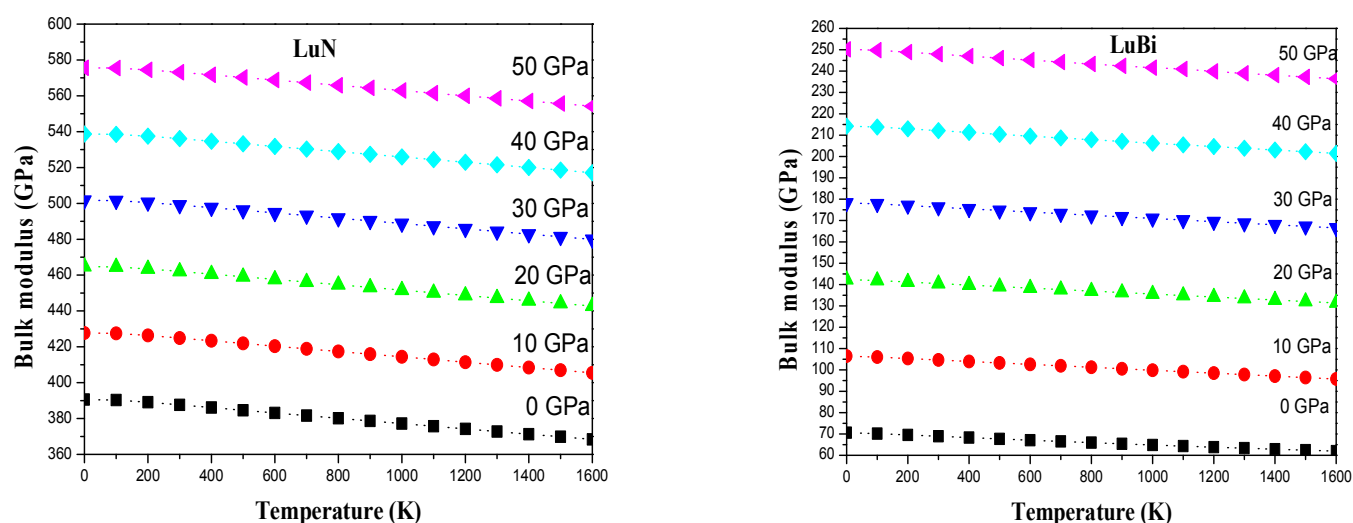


Figure IV.17 : variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour LuN , $LuBi$

Résultats et discussions

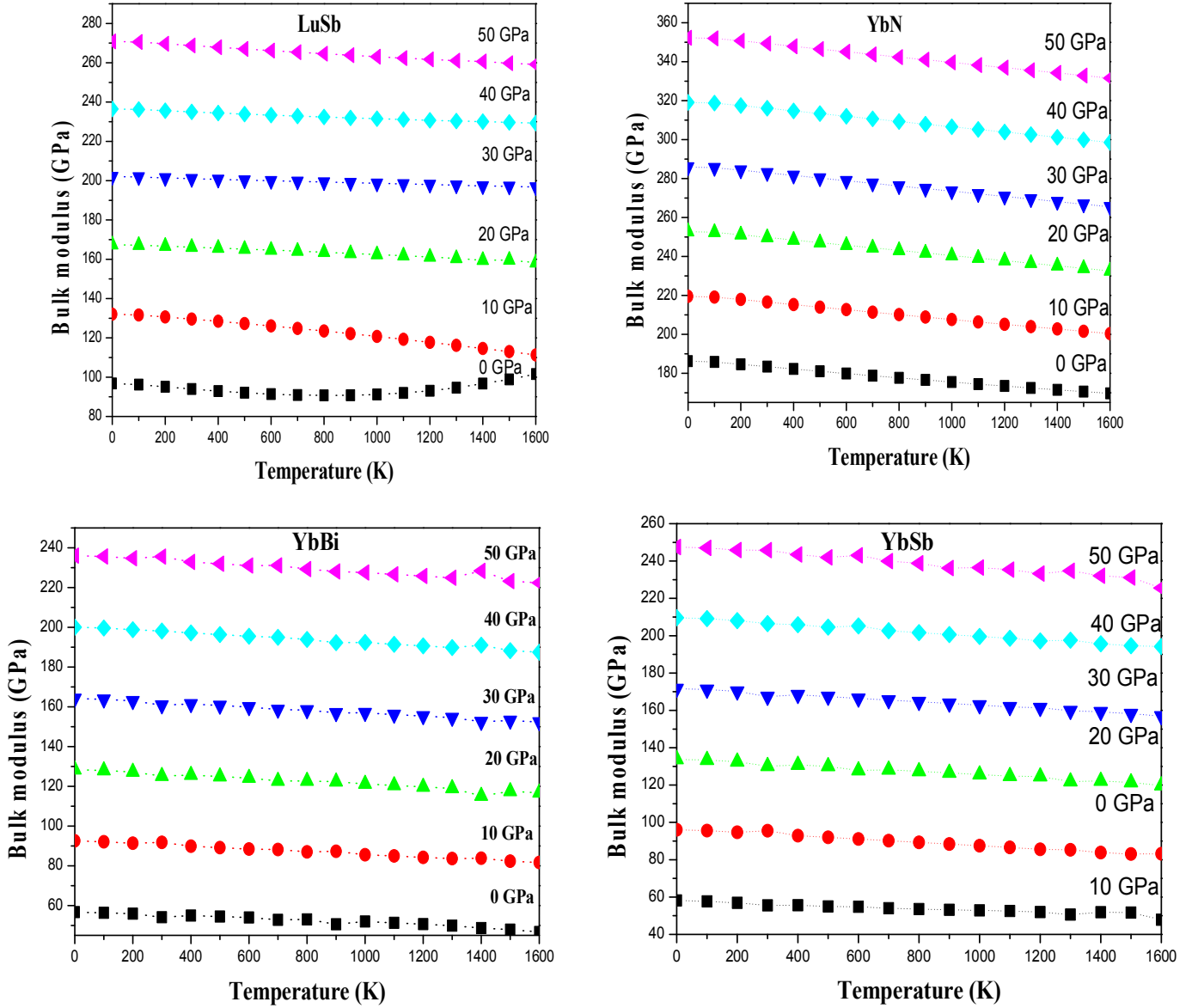


Figure IV.18: Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour LuSb, YbN, YbBi et YbSb.

IV.7.4. Influence de la température sur le module de la dilatation

thermique:

La figure IV.19, montre l'effet de la température et de la pression comprise entre 0 GPa à 50 GPa sur le coefficient de dilatation thermique (α) de chaque binaire. On remarque qu'à une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. Ce coefficient thermique α augmente fortement de façon exponentielle avec T de valeur basse jusqu'à 300 K. Au-dessus de cette température, α réalise une augmentation presque linéaire parallèlement avec l'axe des températures. On remarque que de plus à la dépendance de la température la valeur de α pour une température donnée diminue avec l'augmentation de la pression, les valeurs du coefficient α varient moins rapidement avec l'augmentation des températures. à une température supérieure à 800 K cette variation devient presque linéaire avec la température. A la pression 0 GPa pour le binaire LuSb le coefficient de dilatation α augmente avec l'augmentation de température jusqu'à 800 K puis les valeurs α décroissent avec l'augmentation de température. A la pression zéro et 800 K de la dilatation thermique **$1.265 \cdot 10^5/\text{K}$ pour LuN**, **$3.511 \cdot 10^5/\text{K}$ pour LuBi**, **$3.272 \cdot 10^5/\text{K}$ pour LuSb**, **$2.786 \cdot 10^5/\text{K}$ pour YbN**, **$4.177 \cdot 10^5/\text{K}$ pour YbBi** et **$4.890 \cdot 10^5/\text{K}$ pour YbSb**.

Résultats et discussions

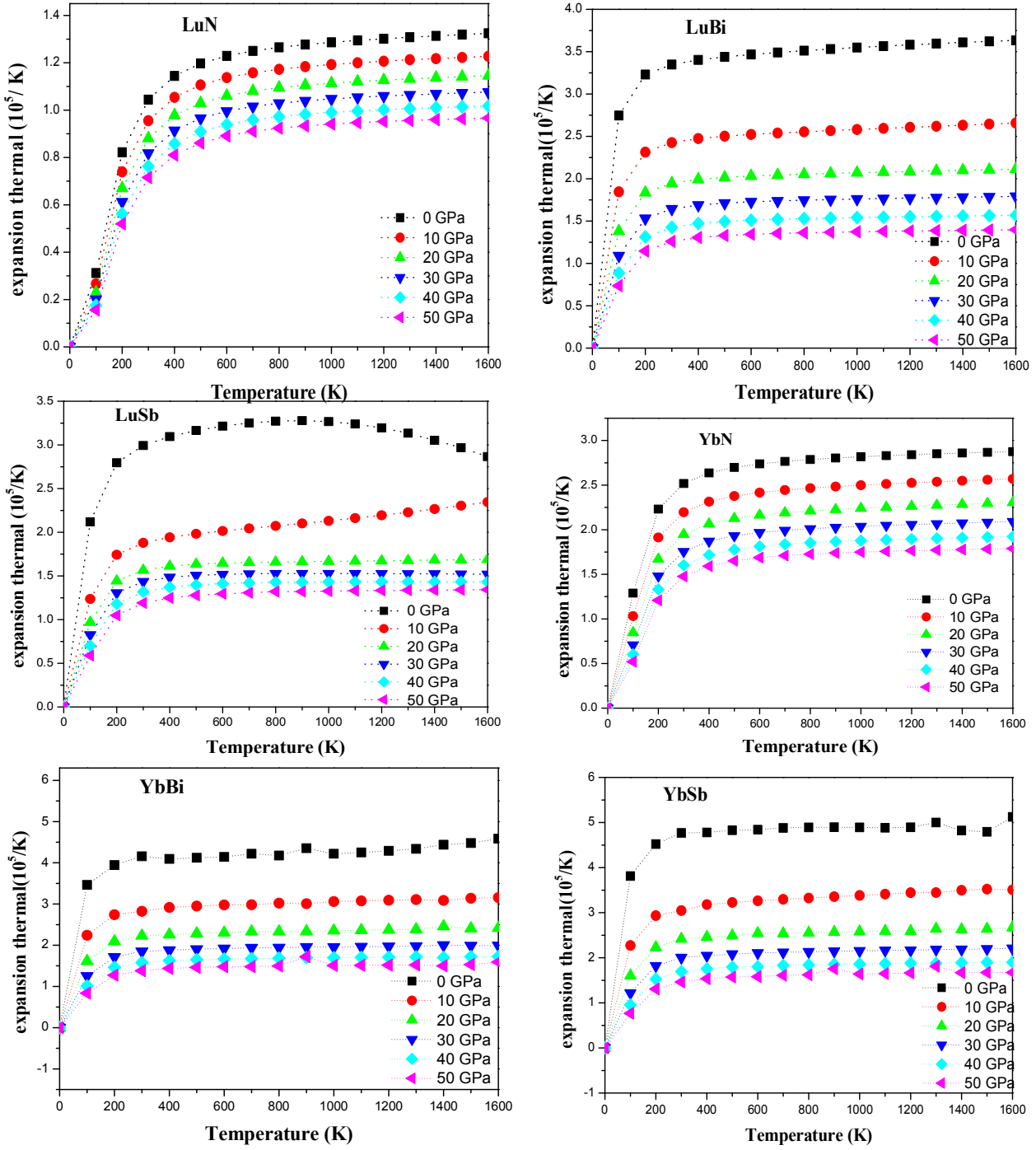


Figure IV.19 : Variation de coefficient de la dilatation thermique en fonction de température A des pressions différentes pour les binaires *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb*.

IV.7.5. Influence de la température sur la température de Debye:

L'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions fixes pour nos composées est illustrée sur les figures (IV.20),(IV.21) . On distingue que la température de Debye θ_D est à peu près constante de 0 à 50 K et décroît linéairement lorsque la température augmente.

Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de températures de Debye restent constantes, et puis avec des températures supérieures à 100 K on assiste à une diminution de la température de Debye de façon linéaire. La valeur calculée de la température de Debye ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) à pression nulle et température zéro se trouve être égale à **625.52 K**, **209.9 K**, **276.35 K**, **423.38 K**, **188.71K**, **214.53K** respectivement pour *LuN*, *LuBi* , *LuSb* ,*YbN* ,*YbBi* , *YbSb* .

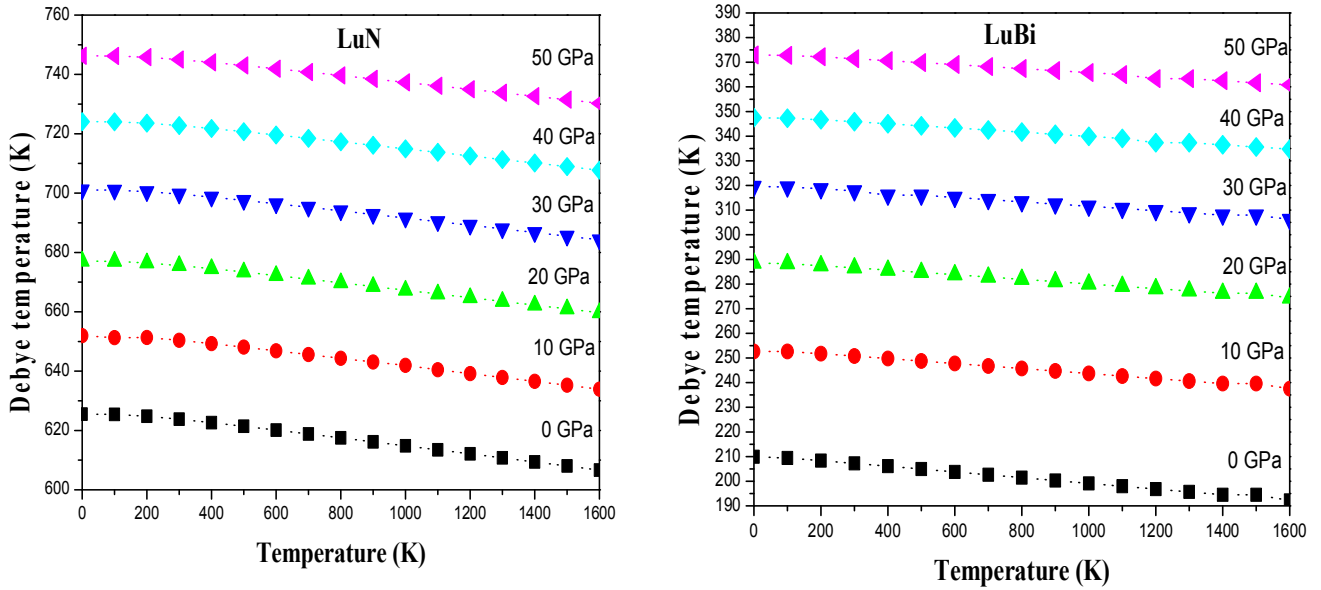


Figure IV.20 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour *LuN* ,*LuBi* .

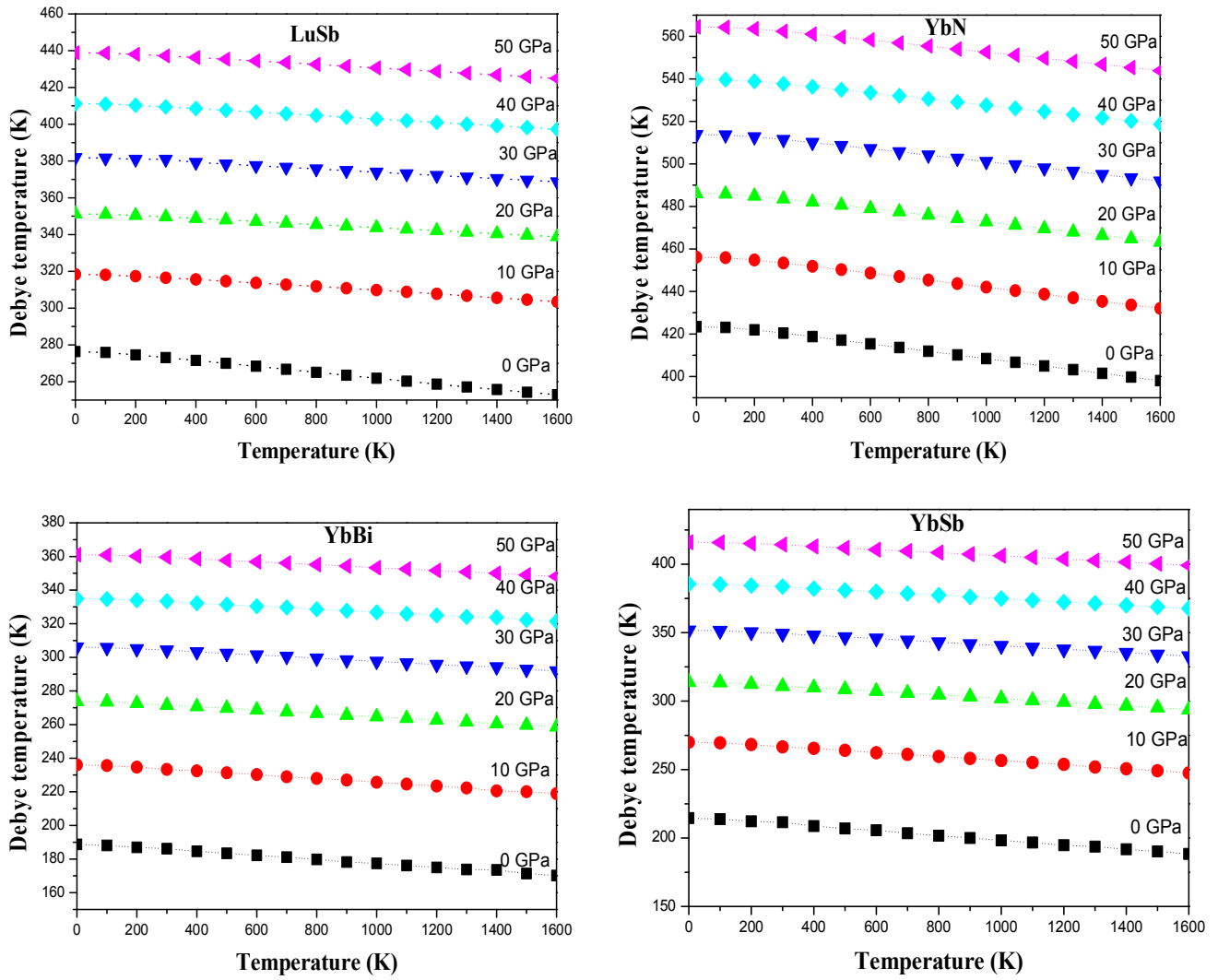


Figure IV.21 : variation de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes Pour les binaires LuSb ,YbN,YbBi et YbSb.

IV.7.6. Influence de la température sur l'énergie libre de gibbs :

Les figures (IV.22) ,(IV.23) représentent la variation de l'énergie libre de gibbs (A) en fonction de la température à plusieurs pressions de 0GPa à 50 GPa pour nos composés. On peut voir que l'énergie libre de gibbs diminue quand la température augmente, mais pour les différentes valeurs de pressions l'énergie libre de gibbs (A) augmente avec l'augmentation de pression pour une température fixe.

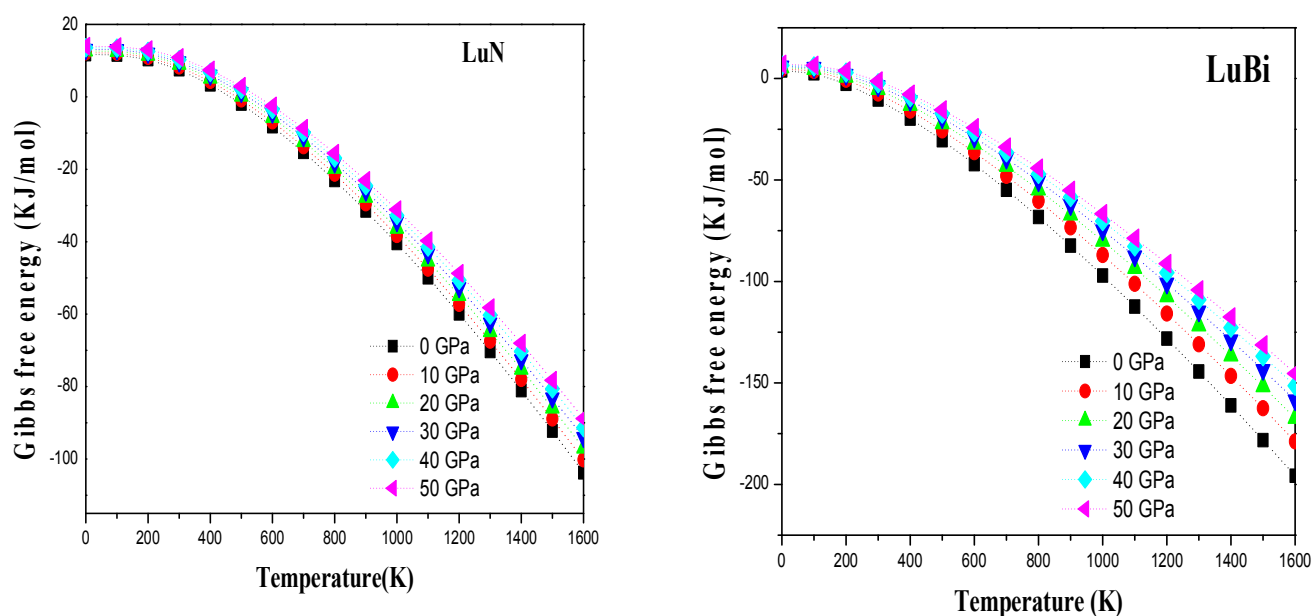


Figure IV.22 : variation de l'énergie libre de gibbs (A) en fonction de la température à des pressions différentes pour les binaires *LuN*, *LuBi*.

Résultats et discussions

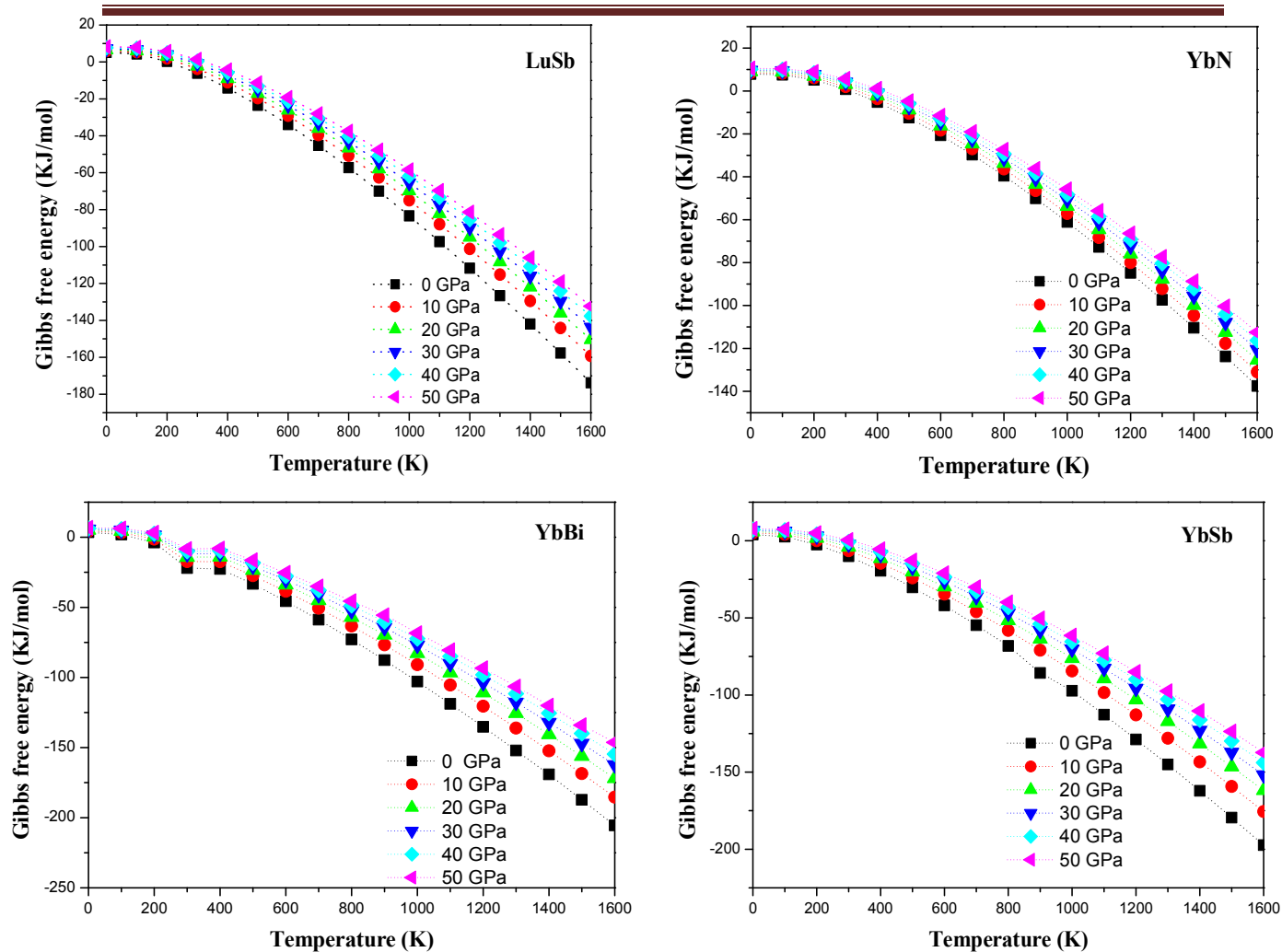


Figure IV.23 :variation de l'énergie libre de gibbs (A) en fonction de la température à des pressions différentes pour les binaires LuSb ,YbN,YbBi et YbSb.

IV.7.7. Influence de la température sur l'énergie interne :

Sur les figures (IV.24),(IV.25), on présente la relation entre la température et l'énergie interne (U) pour les binaires *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb*. on distingue que la valeur de l'énergie interne (U) pour des températures inférieures à 100 K reste à peu près constante. A des températures supérieures à 100 K et allant jusqu'à 1600 K, on voit que U augmente avec des valeurs croissantes de température pour chaque matériau. On remarque aussi que pour une température fixée et des différentes valeurs de pressions de 0 GPa à 50 GPa l'énergie interne (U) prend des valeurs presque équivalentes.

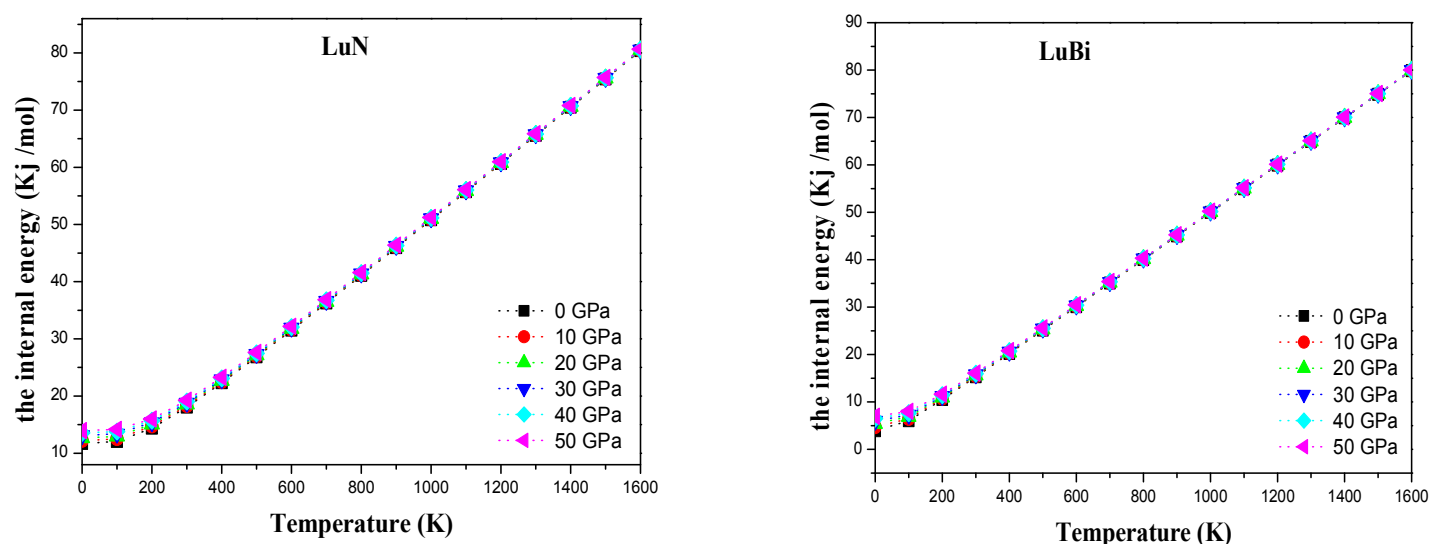


Figure IV.24 : variation de l'énergie interne en fonction de la température à des pressions Différentes pour les composés LuN,LuBi.

Résultats et discussions

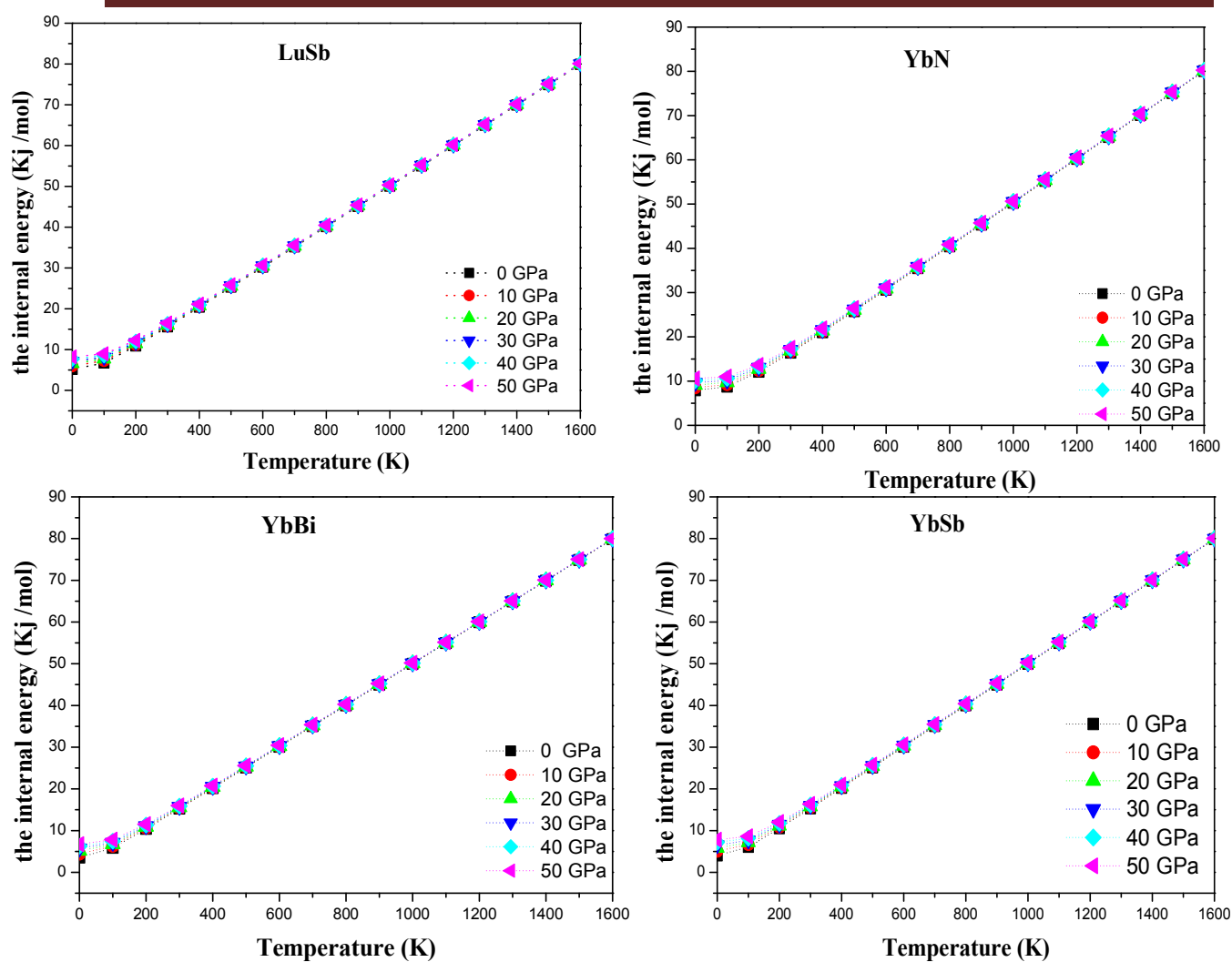


Figure IV.25 : Variation de l'énergie interne en fonction de la température à des pressions Différentes pour les composés *LuSb* , *YbN*, *YbBi* et *YbSb*.

IV.7.8. Influence de la température sur l'entropie (S) :

les figures (IV.25) ,(IV.26) présentent la variation entre la température et l'entropie pour les composées *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb*. Les valeurs de l'entropie (S) augmente quand les températures augmente pour chaque matériau. Pour une température fixe l'entropie décroît à des pressions de 0 GPa allant jusqu'à 50 GPa.

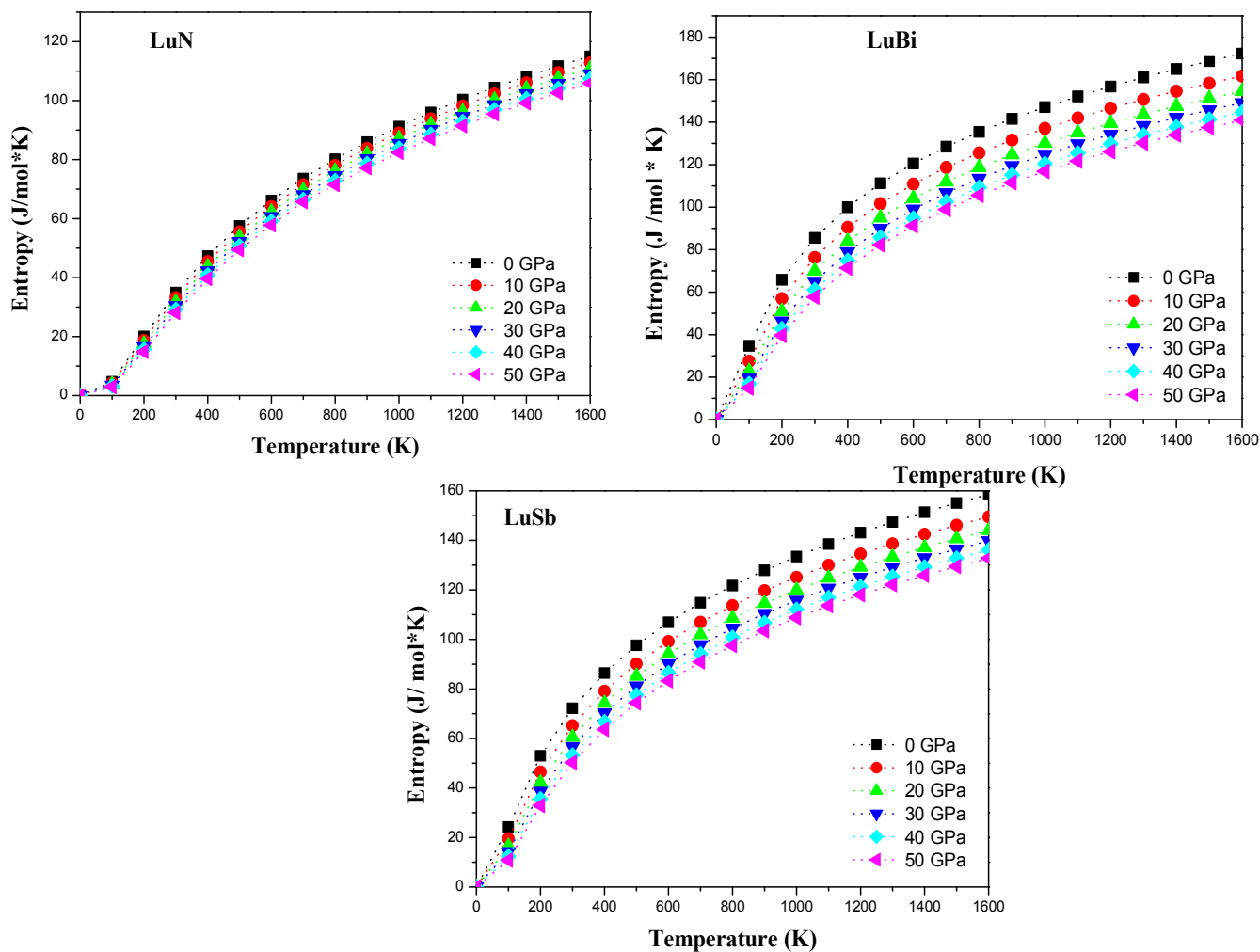


Figure IV.26 : variation de l'entropie (S) en fonction de température à des pressions différentes pour les binaires *LuN*, *LuBi*. et *LuSb*

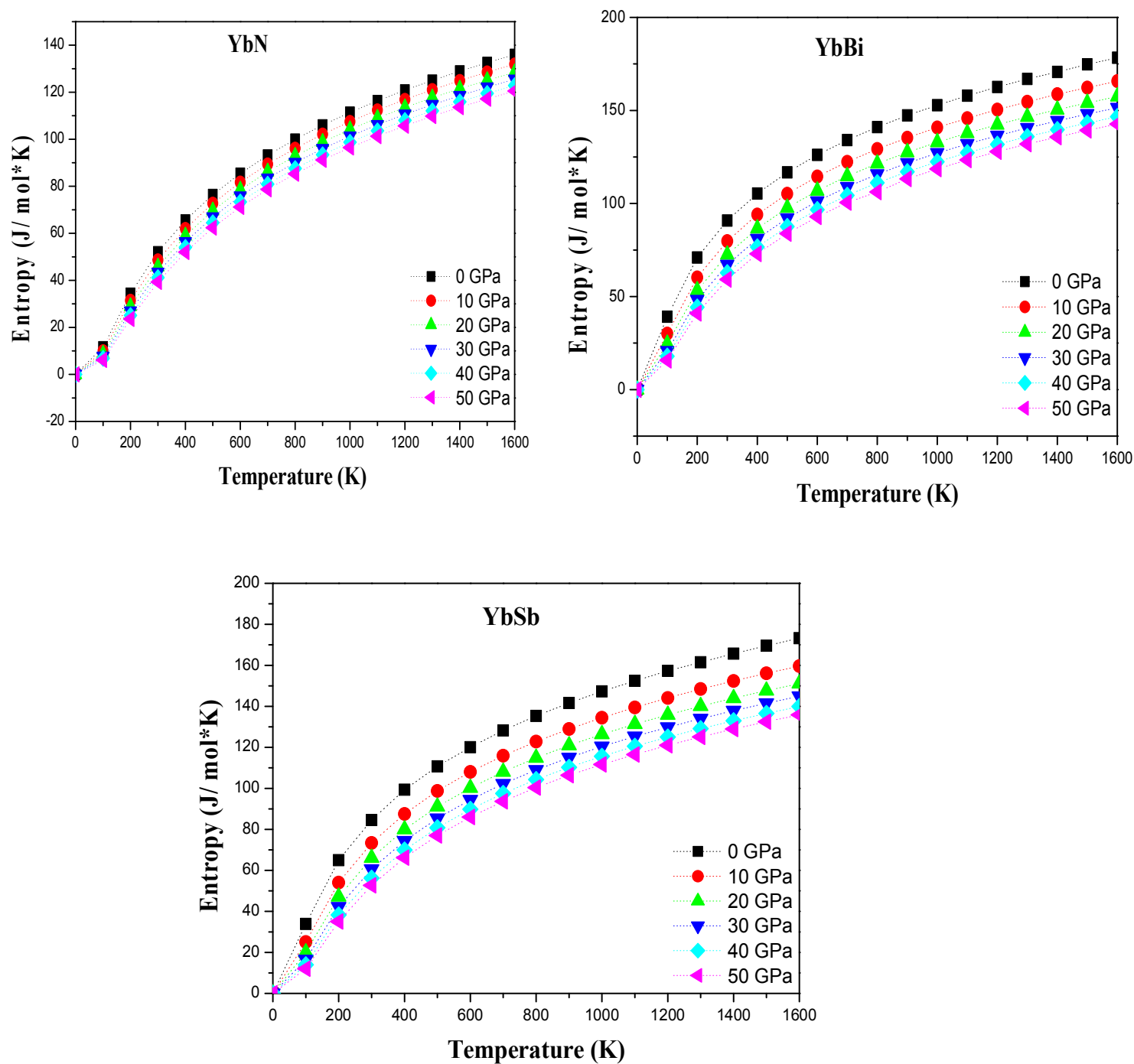


Figure IV.27 : variation de l'entropie (S) en fonction de la température à des pressions différentes pour les binaires YbN , YbBi et YbSb .

Références:

- [1] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.
- [2] For a review, “see Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas” (eds. Lunqvist, S. and March, S.H.). Plenum, New York, (1983).
- [3] Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B (1992).46:12947.
- [4] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [5] Transformation in Crystallography -H. ARNOLD-Internationale Tables for Crystallography -Volume A.55
- [6] P. P. Ewald and C. Hermann, Strukturbericht 1913-1928 (Akademisch Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig, 1931)
- [7] Pearson WB. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, vol. 2. Oxford: Pergamon Press; 1967. p. 1.
- [8] I. Shirotsani, J. Hayashi, K. Yamanashi, Phys. Rev. B 64. (2001)132101-132104.
- [9] I. Shiratoni, K. Yamanashi, J. Hayashi, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, “Pressure-induced phase transitions of lanthanide monoarsenides LaAs and LuAs with a NaCl-type structure”, Solid State Commun. Vol 127, n°8, 2003, pp 573-576.
- [10] G. Pagare, S.S. Chouhan, P. Soni, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan “First principles study of structural, electronic and elastic properties of lutetium mono-pnictides”, Comp Mater Science, vol. 50, n°2, 2010, pp 538-544.
- [11] Mendik M and Wachter P 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6110
- [12] H. R. Soni¹, N. Rathod¹, Sanjeev K. Gupta¹ and Prafulla K. Jha¹” A first principles study of lattice dynamical and electronic properties of Yb-pnictides (YbX, X= N, P and As) compounds” ,IOP Science, 2012, **377** 012077
- [13] Li D X, Oyamada A, Hashi K, Haga Y, Matsumura T, Shida H, Suzuki T, Kasuya T, Donni A, Hulliger F 1995 *J. Magn. Magn. Mater* **140-144** 1169

- [14] Rukmangad A, Aynyas M and Sanyal S P 2010 *Indian J. Phys.* **84** (9) 1183
- [15] Winkler B and Milman V 2005 *Zeitschrift für Kristallographie* **220**(8) Phase Transitions, pp. 700-703
- [16] A.Murugan, R.Rajeswarapalanichamy a,n, M.Santhosh, K.Iyakutti
“Structural,electronic,mechanicalandmagneticpropertiesofrare earth nitridesREN(RE^{1/4} Pm, EuandYb)”, *Journal of Magnetic Materials* 385,441-450, 2015
- [17]D.X.Li,A.Oyamada,K.Hashi,Y.Haga,T.Matsumura,H.Shida,T.Suzuki,T.Kasuya,A.Donni, F.Hulliger “Study of physical properties of Yb-monopnictides” , *Journal of Magnetic Materials* 140-144,1169-1170, 1995
- [18] N. W.Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des solides* (EDP Science, 2002).
- [19] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th edition (Dunod, Paris 1998).
- [20] C.Kittel, *Introduction to solid state Physics*,6th Ed.(Willey,New York, 1986).
- [21] E.Schreiber, O.I.Anderson, N. Soga. *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [22].M.J.Mehl,Phys, Rev B:Condensed Matter 47, (1993),2493-2500.
- [23] M.J.Mehl,B.M.Klein and D.A.Papaconstantopoulos,in :J.H.West-Brook, R.L.Fleisher (Eds), *Principles intermetallic Compounds*,Vol.1,Willey, New York, Chapter (1995).
- [24] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [25] H.Fu,D.Li,F.Peng,T.Gao,X.Cheng, *Comp.Mater.Sci.*44(2008)774-778
- [26]S.F.Pugh,Philos.Mag45(1954)833-841.
- [27] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, *Mech. Matter.* (2005) 62-72. ISBN 0-12-383852-5
- [28] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendn, Oxford, 1956.
- [29] J. Wang. S. Yip. *Phys. Rev. Lett.* 71 (19993) 4182.
- [30] The QHA code has been written developed by E.I. Isaev, <<https://qe-forge.org>>.
- [31] T.Tshchiya, J.Tshchiya, K.Umemoto ,R.M.Wentzcovitch,*Earth Planet Sci.Lett.*224,241 (2004)
- [32] M.A. Blanco, E.Francisco. V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

- [33] M.A. Blanco, Martin Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. (Theochem) 368 (1996) 245
- [34] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Europhys. Lett. 32 (1995) 729.
- [35] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [36] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, New York, 1971.
- [37] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [38] E. Francisco M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107
- [39] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [40] A.T. Petit, P.L. Dulong, Annales de Chimie et de Physique 10 (1819) 395-412.
- [41] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A65 (1952) 349.
- [42] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, "Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations", J. Phys. Condens. Matter 20(2008)415218-415222.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse est basé sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés XY ($X = \text{Lu, Yb}$; $Y = \text{N, Bi, Sb}$) dans deux structures différentes : Chlorure de Sodium (NaCl), Chlorure de Césium (CsCl).

Nous avons utilisé la méthode FP-LMTO ,dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour notre calcul , on a employé les deux approches l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA).

En premier lieu, nous avons déterminé la stabilité de notre binaires $\text{LuN, LuBi, LuSb, YbN, YbBi}$ et YbSb et on a conclu que leur phase d'équilibre la plus stable était : Rock-salt respectivement. En effet ces résultats montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres a_0 , les modules de compressibilité (B) et leurs premières dérivées (B') sont trouvées en excellent accord avec celles calculées par l'expérience et par d'autres techniques théoriques disponible.

Nous avons étudié les propriétés élastiques en calculant les constantes élastiques C_{ij} , et on a complété notre étude par le calcul d'autre coefficient qui en : le module de *cisaillement* G, module *d'Young* E, le coefficient de *Poisson* (ν) et le paramètre d'anisotropie A. Nos constantes élastiques obtenues obéissent aux conditions de stabilité, les valeurs calculées de A, sont inférieure à 1 indiquant que les composés présentent un comportement anisotrope pour les binaires $\text{LuN, YbN, YbBi, YbSb}$ et pour les deux autre composés LuBi, LuSb les facteurs d'anisotropie calculés sont supérieur à 1.

Pour analyser la rigidité de nos matériaux, nous avons calculé le module de Young. Nous concluons à partir de nos calcul que YbN est le matériau le plus rigide parmi nos composés. La valeur critique du rapport B / G séparant le comportement ductile et fragile, nos résultats indiquent que nos composés sont classées comme matériaux fragiles.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques de nos matériaux on a calculé la structure de bande et la densité d'état total et partielle $\text{LuN, LuBi, LuSb, YbN, YbBi}$ et YbSb , en utilisant l'approximation LDA pour le binaire LuN et LSDA pour les autres binaires dans la phase la plus stable B1 .

Conclusion générale

On constaté que nos matériaux *LuBi*, *LuSb*, *YbN*, *YbBi* et *YbSb* sont de type métallique à cause de leur richesse en électron tandis que *LuN* est un semi-conducteur et il a un gap indirect d'une valeur de **0.0568 (ev)**.

L'étude des propriétés thermodynamiques de ces matériaux à été faite, en s'intéressant à l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques, tel que le Volume normalisé, la capacité calorifique C_V et C_P , le module de compressibilité B , le module de la dilatation thermique α , la température de Debye θ_D , l'énergie libre de gibbs, l'énergie interne(A) et l'entropie (S).

A partir de nos calculs nous constatons que le volume normalisé V augmente avec l'augmentation de la température. La capacité thermique obtenue pour les six composés au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de Dulong-Petit, elle augmente pour les températures inférieures à 200K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de *Dulong-Petit* de (50J/mol K); pour les hautes températures. On montre également que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température pour les six binaires *LuN*, *LuBi*, *LuSb*, *YbSb*, *YbN*, *YbBi*.

On remarque aussi que la température de *Debye* θ_D est à peu près constante pour une valeur de température 0 à 50 K puis décroît linéairement lorsque la température augmente.

L'énergie libre de gibbs (A) décroît avec l'augmentation de la température ;et pour une température fixe on peut voir que l'énergie libre de gibbs (A) augmente avec l'augmentation de pression.

On voit aussi que l'énergie interne (U) reste constante pour des températures inférieure à 100 K .Et elle augmente avec des valeurs de température supérieurs à 100 K allant jusqu'à 1600 ,on remarque aussi pour une valeur de température fixée et des différentes valeurs de pression l'énergie interne (U) prend des valeurs presque équivalentes.

Pour l'entropie de nos composés , on distingue que les valeurs de l'entropie (S) augmente avec l'augmentation de la température ,et pour des pressions de 0 GPa à 50 GPa l'entropie (S) décroît à une température fixe.

Conclusion générale

En conclusion, l'approche FP-LMTO nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, quand on les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponible par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Finalement, nous espérons que ce travail soit une modeste contribution à la littérature concernant ce sujet.

Abstrat

The structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of XY (X=Lu,Yb; Y=N, Bi , Sb) based on rare earth into phases, Rocksalt (B1) and CsCl (B2) have been investigated using Full-Potential Linearized Muffin-Tin Orbital method (FP-LMTO) within density functional theory (DFT) .Local density approximation (LDA) for exchange-correlation (XC) potential and local spin density approximation (LSDA) are employed. The structural parameters a_0 , bulk modulus B , its pressure derivate B' and

Cutoff energy (E_C) within LDA and LSDA are presented. We have investigated elastic, electronic and thermodynamic and most stable NaCl (B1) phase at ambient condition of temperature and pressure. Our results are in good agreement with the results reported in the literature.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques , élastiques et thermodynamique des composants binaires XY (X=Lu,Yb; Y=N, Bi , Sb) sur la base de terres rares dans les deux phases : Rocksalt (B1) et CsCl (B2) ont été étudiées. Les calculs ont été effectuées

Par la méthode de calcul Linéarisé Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO), qui se base sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) .Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) pour le terme du potentiel d'échange-corrélation (XC) et l'approximation de la densité locale polarisé en spin (LSDA). Nous avons calculé les paramètres structurales les paramètres de maille a_0 , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie de cutoff (E_C) dans LDA et LSDA sont présentés. Aussi nous avons calculé les constantes élastiques, électronique et thermodynamiques dans la phase la plus stable NaCl (B1) et dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats présentés dans la littérature.

ملخص

بواسطة طريقة FP-LMTO و التي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخواص البنيوية و الميكانيكية و الإلكترونية و الترموديناميكية للمركبات الثنائية LuN,LuBi ,LuSb,YbN ,YbBi ,YbSb في الحالات البنيوية B1 و B2 . استعملنا تقريب كثافة الموضع LDA بغية حساب كمون التبادل و الارتباط (XC) و LSDA.

قمنا بتحديد الخصائص البنيوية بالخصوص عناصر التوازن ، كذلك حساب عامل الإنضغاطية B و مشتقه B' ، النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية و التجريبية.

قمنا كذلك بتحديد الخواص الميكانيكية و الإلكترونية و الترموديناميكية للبنية الأكثر استقرارا NaCl (B1) في الشروط النظامية للضغط و درجة الحرارة .