

N° d'ordre:

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE DJILALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**



***THESE
DE DOCTORAT***

Présenté Par: Benkabou Aicha

Etude des propriétés Structurales, Elastiques
Electroniques et Thermodynamiques des Chalcogénures de
Neptinium NpX (X=S, Se, Te) par la méthode FP-LMTO.

Soutenu le:

Devant le Jury composé de:

| | | |
|-------------------------|-----------------------|------------|
| Président : | Prof. MAACHOU Mohamed | UDL-SBA |
| Examineur: | Prof. HIADSI Said | USTMB-Oran |
| Examineur: | Prof. ELCHIKH Mokhtar | USTMB-Oran |
| Directeur de thèse : | Prof. ABIDRI Boualem | UDL-SBA |
| Co-Directeur de thèse : | Prof. AMERI Mohamed | UDL-SBA |

Année Universitaire: 2015-2016

Remerciement

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur ABIDRI Boualem Professeur à l'université de Djilali Liabes de sidi bel Abbes qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je remercie également Mr. AMERI Mohammed Professeur à l'université de Djilali Liabes de sidi bel Abbes, d'avoir bien voulu co-encadrer cette thèse

Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Mr. MAACHOU Mohamed Professeur à l'université de Djilali Liabes de sidi bel Abbes pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Mes vifs remerciements vont également à Mr. HIADSI Said Professeur de l'USTMB-Oran, pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

Uhgcfgggh :!Je remercie également Mr. EL-CHEIKH Mokhtar Professeur de l'USTMB-Oran pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et le remercie d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, et à ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

Mes très chers parents...

Mes très chers beaux parents...

Mon mari...

Mon fils Zakaria...

Mes frères...

Ma sœur...

Mes beaux frères...

Mes belles sœurs...

Toute ma famille...

Table des Matières

Chapitre I: Introduction

| | |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
| Références | 4 |

Chapitre II: Fondement Théorique

| | |
|---|----|
| 1- Equation de Schrödinger | 5 |
| 1-1 Approximation de Born-Oppenheimer | 6 |
| 1-2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) | 7 |
| 1-2-1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn | 8 |
| 1-2-2- Les équations de Kohn-Sham | 9 |
| 1-2-3- La fonctionnelle d'échange-corrélation | 12 |
| 1-2-3-1- Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation | 13 |
| 1-2-3-1-a- Approximation de la densité locale (LDA) | 13 |
| 1-2-3-1-b Introduction du spin (LSDA) | 15 |
| 1-2-3-1-c- La méthode du gradient généralisé (GGA) | 15 |
| 1-2-4- Résolution des équations de Kohn-Sham | 16 |
| 2- La méthode de calcul FP-LMTO | 17 |
| 2-1- Introduction | 17 |

| | |
|--|----|
| 2-2- L'approximation Muffin-Tin (MT) | 18 |
| 2-3- Instruction de base | 19 |
| 2-3-1- Fonction de base | 19 |
| 2-4- Sphères muffin-tin | 20 |
| 2-5-Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel functions» | 24 |
| 2-5-1- Propriétés de base | 25 |
| 2-5-2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées | 26 |
| 2-5-3- Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel | 27 |
| 2-6- Augmentation dans la méthode | 29 |
| 2-7- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) | 30 |
| 2-8- La contribution d'échange et de corrélation | 31 |
| 2-9- Les fonctions d'ondes | 32 |
| 2-10- Calcul de la densité de charge | 32 |
| 2-10-1- Densité du cœur | 33 |
| 2-11- Harmoniques sphériques | 33 |
| 2-12- Le cycle auto-cohérent | 34 |
| 2-13- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO | 36 |
| 2-14- Augmentation LAPW et LMTO | 38 |
| 2-15- La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) | 39 |
| 2-15-1- La méthode APW | 39 |
| 2-15-2- La méthode LAPW | 40 |
| 2-16 -Le code de calcul Mstudio Mindlab | 40 |
| Référence | 43 |

Chapitre III: Résultats & Discussion

| | |
|---|-----------|
| 1-Détails de calcul | 45 |
| 2- Propriétés structurales | 46 |
| 2-1-la pression de transition | 49 |
| 3-Propriétés élastiques | 52 |
| 4- Propriétés électroniques | 60 |
| 4-1-Structure de bandes d'énergie et densité d'états | 61 |
| 4-2- Densité de charge | 68 |
| 5-Propriétés thermodynamiques | 70 |
| Référence | 81 |

Conclusion

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Conclusion générale | 85 |
|----------------------------------|-----------|

Chapitre I

Introduction Générale

LA physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grand catégories:

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminer expérimentalement.
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe): utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et

l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

La méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et thermodynamiques des Chalcogénure de Neptunium NpX ($X=S, Se, Te$).

Les monochalcogénures de terres rares appartient à un grand nombre de matériaux qui généralement, se cristallisent dans une structure de type Rock-Salt. Récemment, ces composés ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur forte corrélation et présentent un comportement de transporteurs à bas type [1,2], l'élément Np est un élément actinide avec une configuration de valence $5f^4$. Les états $5f$ se situent entre les terres rares caractérisés par des états $4f$ et les métaux de transition $3d$ électrons. Cependant, bien que les composés de chalcogénures de Neptunium présentent des propriétés physiques intéressantes, ils restent à ce jour très peu étudiés, principalement due aux difficultés expérimentales lors de la manipulation des matériaux transuraniens. Par conséquent, peu d'études expérimentales ont été effectuées pour parvenir à une description complète de ces matériaux.

L'analyse structurale de ces composés sous haute pression révèle une zone d'étude intéressante, en utilisant la diffraction des rayons X, les mesures de réflectivité optique [3,6] montrent que ces composés adoptent une structure rock-Salt à une pression ambiante. Alors que sous une pression hydrostatique, ils montrent un changement de volume, et une transition des structures de Type-

NaCl à Type-CsCl, est observée. L'effet de la compression met les 5f-électrons en jeu, afin que le nuage d'électrons de chaque atome de terre rare soit réduit et il se comporte plus comme des éléments de terre rare plus légers. Par conséquent, la mise sous pression réduit d'avantage la taille du monochalcogènes que celle du neptunium.

Jusqu'à présent, les propriétés élastiques de ces composés ne sont pas encore étudiées expérimentalement. Une approche théorique a été effectuée pour calculer [7] les constantes élastiques pour divers températures. Des composés similaires comme les monocristaux du monochalcogènes de neptunium ont été étudiés par la mesure de leur résistivité électrique en utilisant la méthode à quatre points [8]. Cette étude révèle que ces composés se comportent comme des semi-conducteurs avec un intervalle très étroit.

Il existe quelques rapports expérimentaux ou théoriques sur les propriétés thermodynamiques des composés NpX (X=S, Se, Te). En outre, le but de cette étude est d'atténuer ce manque de données et de comparer nos résultats numériques avec les données théoriques disponibles.

Références:

- [1] Ch. U. M. Trinadh, M. Rajagopalan, S. A. Natarajan, J. Alloys. Compd 274 (1998) 18
- [2] G. R. Stewart, R. G. Haire , J. C. Spirlet, J. Rebizant , J. Alloys. Compd 177(1991) 167
- [3] M. Gensini, U. Benedict and J. Rebizant, J. Alloys Compounds 201 (1993) L19
- [4]S.S. Dabos, U. Benedict, S. Heathmann, J.C. Spirlet, M. Pages, J. Less-Common Met. 160(1990) 35
- [5] Tristan Le Bihan, Stephen Heathman, Jean Rebizant, High Press. Res 15 (1997) 387
- [6] C. Abraham, U. Benedict, J. C. Spirlet, Physica B 222 (1996) 52
- [7] Devraj Singh, Pramod K. Yadawa, Saurabh K. Sahu, Cryogenics 50 (2010) 476
- [8] J. M. Fournier, E. Pleska, J. Chiapusio, J. Rossat-Mignod, J. Rebizant, J. C. Spirelt,
O. Vogt, Physica B 163 (1990) 493

Chapitre II

Fondement Théorique

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

1- Equation de Schrödinger:

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Avec:

E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

H son hamiltonien

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.) [2].

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Ou:

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux -électrons}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{I,i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante:

$$H \psi \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I,i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi = E \psi \quad (\text{II-3})$$

1-1- Approximation de Born-Oppenheimer:

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de Ne+Nn particules en interaction à un système de Ne

électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3]:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-5})$$

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

Et l'énergie totale du système est alors donnée par:

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II-6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de Ne électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

1-2- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à Ne électrons, définie sur un espace à $3Ne$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel

\mathbb{R}^3 . La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a:

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-7})$$

Et:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(r) dr = N_e \quad (\text{II-8})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).[3]

1-2-1-Théorèmes de Hohenberg-Kohn:

L'étude de Hohenberg-Kohn [4] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes:

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental. ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de l'état fondamentale

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc:

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II-9})$$

Avec:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-10})$$

Avec $F_{\text{HK}}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

1-2-2- Les équations de Kohn-Sham:

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono électroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn Sham. On note $T_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree:

$$V_{\text{ind}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II-11})$$

L'énergie du système devient donc:

$$E[\rho] = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-12})$$

Et:

$$F_{\text{HF}} = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{II-13})$$

Avec $E_{\text{xc}}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de 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 contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho] \quad (\text{II-14})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-12) on obtient l'équation d'Euler:

$$\int \left[\frac{\delta T_{\text{ind}}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho dr = 0 \quad (\text{II-15})$$

Avec le nombre de particules constant, on a:

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-16})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham:

$$V_{\text{eff}} = V_{e-n}(r) + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{XC}}[\rho(r)] \quad (\text{II-17})$$

Avec le potentiel de Hartree:

$$V_{\text{Hartree}}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-18})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-19})$$

Avec (II-15) et (II-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger monoélectroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn Sham $\Phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N_e \quad (\text{II-20})$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

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 DF sont basés sur la résolution itérative de ces trois 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 bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

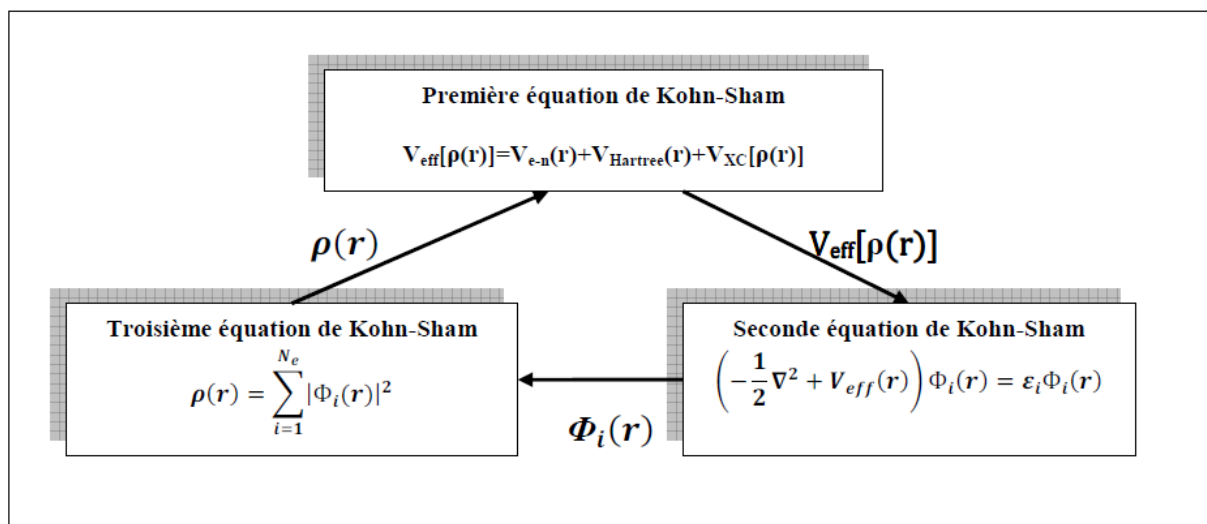


Figure (II.1): Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

1-2-3- La fonctionnelle d'échange-corrélation:

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

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

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$.

Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de

"self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

1-2-3-1- Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation:

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [6], parmi lesquelles on cite les suivantes:

1-2-3-1-a- Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit [7]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (II-22)$$

Où ε_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II - 19) devient:

$$V_{XC}^{LDA}[r] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (II-23)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (II-24)$$

La fonction. $E_{xc}[\rho]$ Peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (II-25)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [8]:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-26})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_C(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [9]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes para métrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_C(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [10].

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 $\rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho)dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la 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 [11,12], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [13].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [14] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{XC}^{\text{LDA}}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II-27})$$

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

Dans l'équation (II-28), 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

Schwartz [15]. 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:

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

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II – 28).

1-2-3-1-b Introduction du spin (LSDA):

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int E_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-30})$$

Où $E_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

1-2-3-1-c- La méthode du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient [18,19] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-31})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description

fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20,21]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [22].

1-2-4- Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn et 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 la forme:

$$\Psi_i \left(\vec{r} \right) = \sum C_{ij} \Phi_j \left(\vec{r} \right) \quad (\text{II-32})$$

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

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

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-33})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-21).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-34})$$

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

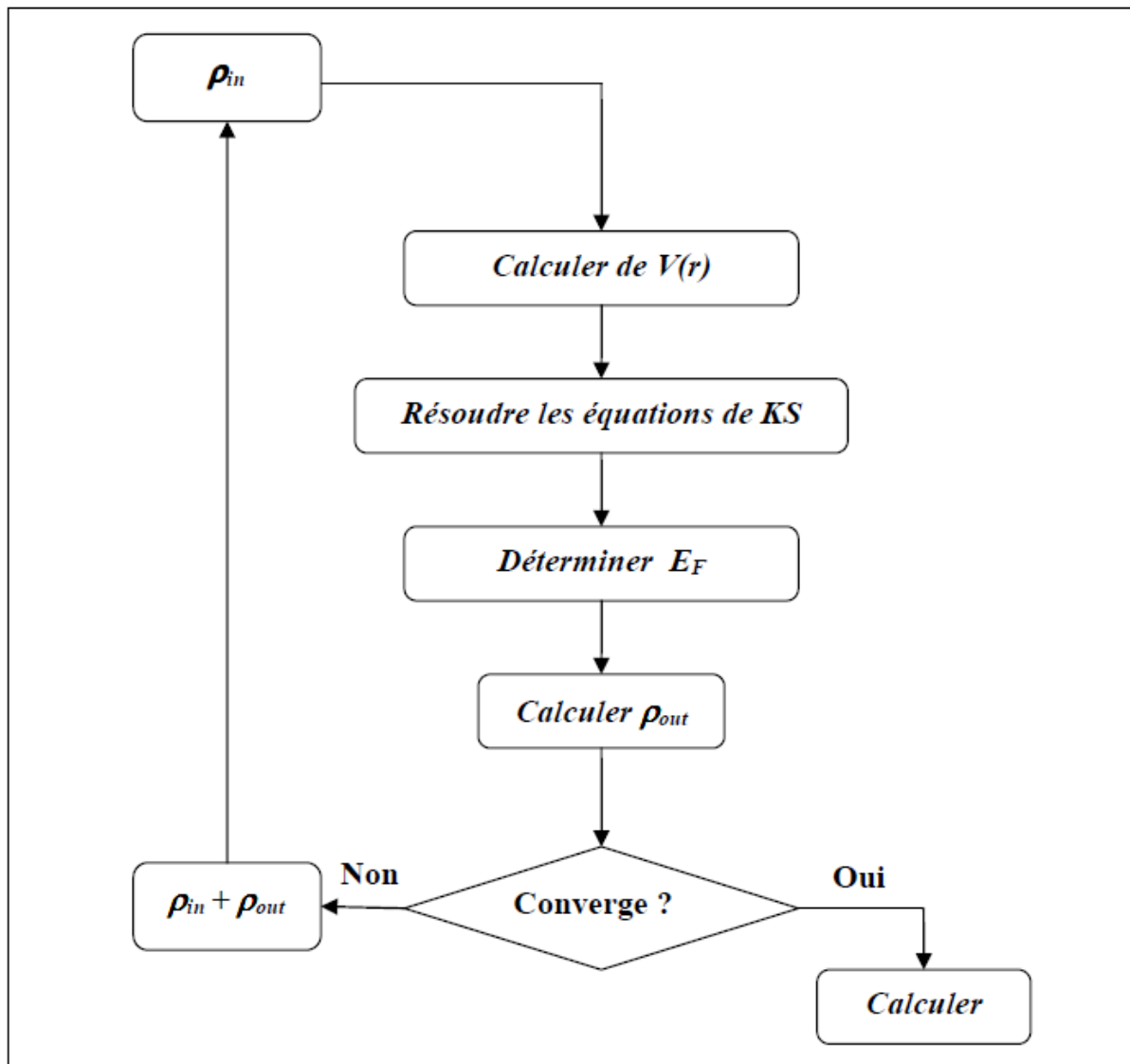


Figure (II.2): Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

2- La méthode de calcul FP-LMTO:

2-1- Introduction:

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

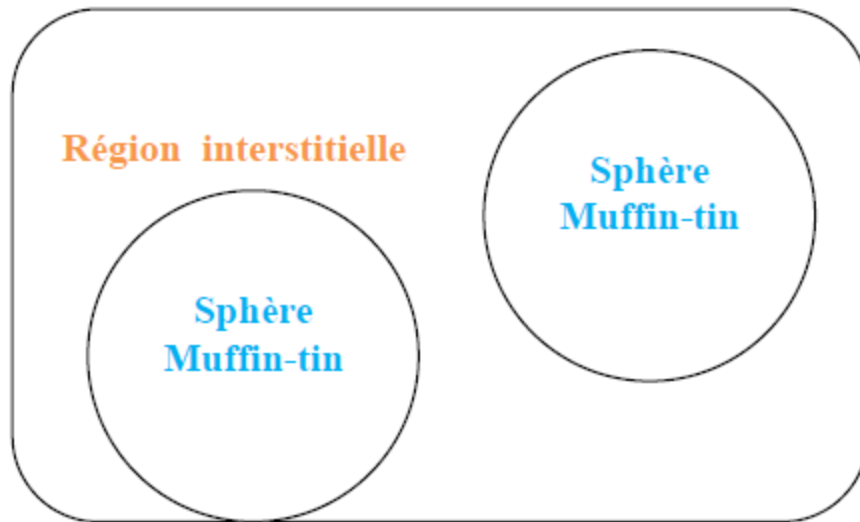
1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a 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.

2-2- L'approximation Muffin-Tin (MT):

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions:

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.



Figure(II.3): Potentiel Muffin-Tin

2-3- Instruction de base:

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères:

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II-35})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II-36})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnel:

$$(-\nabla^2 + V - E_{K\lambda})\psi_{K\lambda} = 0 \quad (\text{II-37})$$

$$\psi_{K\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II-38})$$

Et le problème de la valeur propre est:

$$\sum_{Lk\tau} (\langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -|\nabla^2 + V| \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad (\text{II-39})$$

2-3-1- Fonction de base:

L'espace est divisé en sphères muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R 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 multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_ν . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz:

$$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_\nu = k_\nu^2$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_\nu^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnel 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 variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, le développement des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes 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, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_v et Φ_v avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

2-4- Sphères muffin-tin:

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \quad (\text{II-41})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II-42})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{l\tau L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l\tau} = \frac{1}{sr(2l+1)}$

On obtient:

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II-43})$$

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

$J_{lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J$ 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:

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II-44})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II-45})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont:

$$\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) = \alpha_{lk\tau}^H \Phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\Phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II-46})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) = \alpha_{lk\tau}^J \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau'}, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\Phi}_{Lk\tau}(r_{\tau'}, E_v)(r_{\tau'}, E_v) \quad (\text{II-47})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\dot{\Phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II-48})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\Phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II-49})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\dot{\Phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II-50})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\Phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II-51})$$

Avec $W_{f,g}$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec:

$\Phi_{Lk\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont:

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\Phi_{vlk\tau} \dot{\Phi}_{vlk\tau}\} = 1 \quad (\text{II-54})$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\Phi}_{vlk\tau}(r) \Phi_{vlk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II-55})$$

2-4-1- Transformée de Fourier de la 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 $\tilde{H}_{Lk\tau}$ [46]

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes:

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II-56})$$

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 $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{L-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères s 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 [24], La fonction croissante e la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} . les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [25]. 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 [26]. Par contre S.Savrasov [27] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [28]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation:

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = al \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2 l \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II-57})$$

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:

$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1}/(2l-1) !!$ le paramètre le plus important est η . Il est choisi de tel sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de a_l ainsi que du rayon de la sphère s . la solution 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 peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale:

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2S)^{l+1}}{\sqrt{\pi(2l-1)!!}} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2+k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{II-58})$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par:

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2S)^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2-K^2} \quad (\text{II-59})$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par:

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2+|k+G|^2}{4\eta_{RL}^2}\right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II-60})$$

Où Ω_{\square} est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire 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.

2-5-Fonctions lisses de Hankel de base « 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 de grandes distances si le paramètre set négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur 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. 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.

2-5-1- Propriétés de base:

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [29, 30]. 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 $1/r$ près de $r = 0$. Une fois multiplier 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. Grace 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.

2-5-2 Formalisme 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 $h_0(\mathbf{r}) = e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation:

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II-61})$$

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, $h_0(r)$ 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:

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II-62})$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hanke 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 lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$.

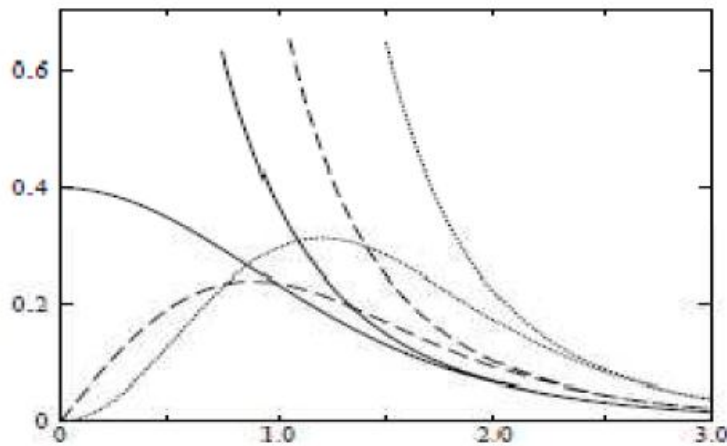


Figure (II.4): Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , etc. ceux-ci peuvent être obtenus 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: ∂x , ∂y et ∂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 appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle:

$$(\Delta + \varepsilon)L = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II-63})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [30]

2-5-3- Les avantages des fonctions enveloppe 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 moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. 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 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 (N^3), 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 [31] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante:

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i(r)V(r)H_j(r) dr \quad (\text{II-64})$$

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 matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

2-6- Augmentation 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 [27].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel 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 pseudo potentiel [32] 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 opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

2-7- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD):

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

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-65})$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-66})$$

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 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:

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-67})$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-68})$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par:

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-69})$$

- La contribution de la région interstitielle est:

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{int} \quad (\text{II-70})$$

2-8- 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II-71})$$

Alors:

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II-72})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II-73})$$

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

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-74})$$

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

$$\mu_{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \eta_{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} ; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho}$$

2-9- Les fonctions d'ondes:

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-72) 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.

$$\Psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II-75})$$

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

$$\Psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II-76})$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^{K\lambda}(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II-77})$$

2-10- Calcul de la densité de charge:

La densité de charge comprend deux composants, 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L'} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-78})$$

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.

$$T_{L'k'LK}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II-79})$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II-80})$$

2-10-1- Densité du cœur:

D'après Mattheiss, la densité du cœur [33] est une superposition de densités atomiques ρ_c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit:

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{r_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{r_0} - R - \tau - \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{r_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{r_0} - \Delta) \quad (\text{II-81})$$

Où $\Delta = R + \delta$ et $\delta = \tau - \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques:

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{r_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{r_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{II-82})$$

2-11- Harmoniques sphériques:

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_1^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II-83})$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S .

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{nl} \delta_{m'l} \quad (\text{II-84})$$

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:

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II-85})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II-86})$$

$$C_{l'm'l_m}^{l''-m'} = C_{l''m'-m'l_m}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{l''m'l''m}^{l''-m'} \quad (\text{II-87})$$

2-12- Le cycle auto-cohérent:

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [27] basé sur la méthode FPLMTO développée par Anderson [34].

L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ rin à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée rout. La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul ce poursuit avec la

nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire:

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \alpha \rho_{\text{out}}^m + (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^m \quad (\text{II-88})$$

m est le nombre de l'itération et α est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge in pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

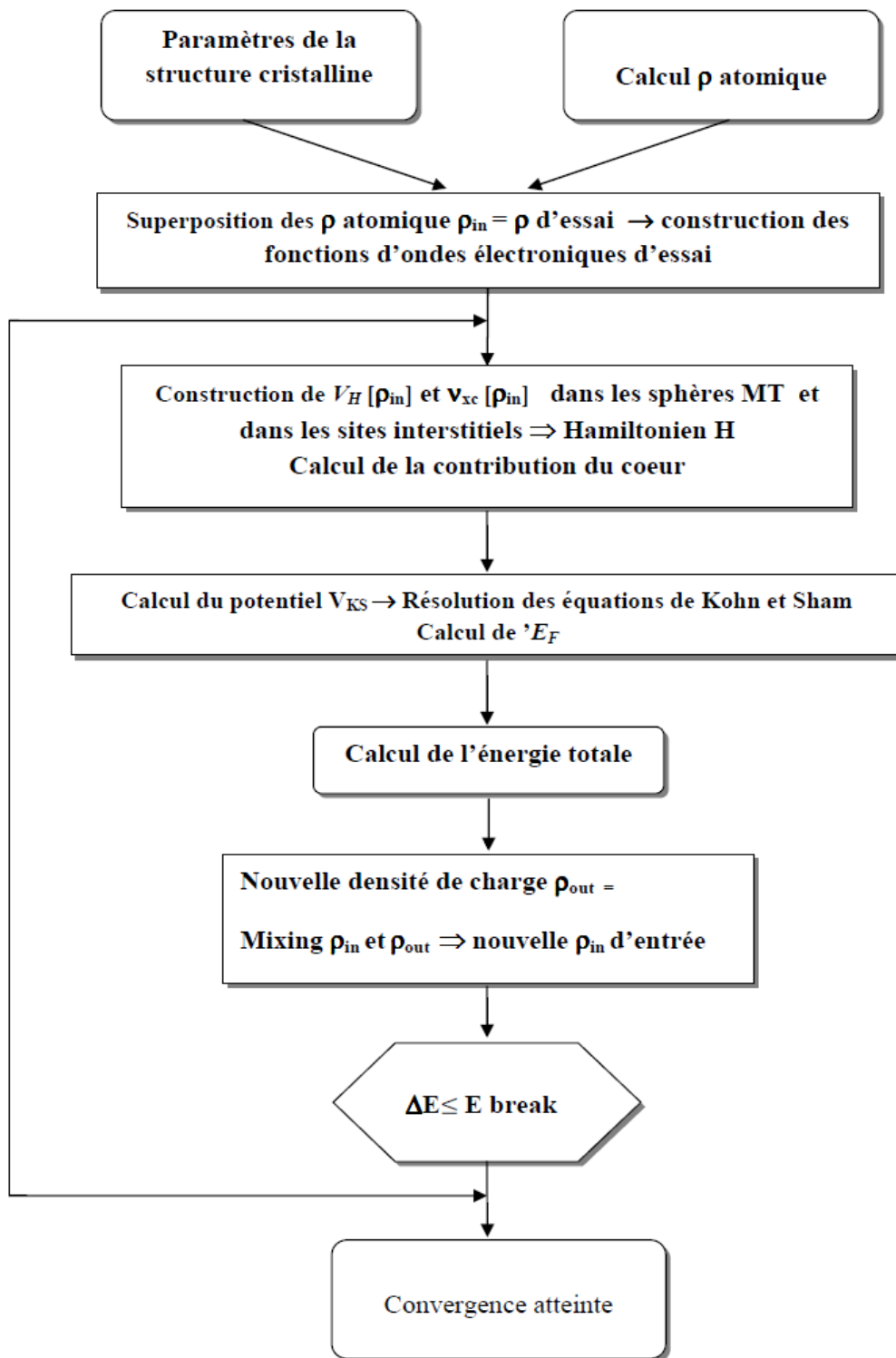


Figure (II.5): Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

2-13- 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 semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffintin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur 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 rapides. 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.

$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ 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 pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur 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 $i \nabla$ 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.

2-14- 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-électron » 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 chevauchements et les éléments de la matrice de 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 des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solides ».

$$H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II-89})$$

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 présentés dans la [figure \(II.4\)](#).

2-15- La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave):

2-15-1- La méthode APW:

Comme dans la méthode LMTO, la méthode APW [35] consiste aussi à diviser la cellule élémentaire du cristal en deux régions ; une sphère atomique dont le centre est le noyau, et l'autre est une région interstitielle. Le potentiel dans la sphère a une symétrie sphérique, ce qui permet de séparer la partie radiale des harmoniques sphériques dans les fonctions de base. A l'extérieur de la sphère (dans la région entre les atomes), le potentiel est plutôt lisse d'où il convient le choix des ondes planes. Les fonctions d'ondes sont:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} , & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) , & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-90})$$

Où C_G et A_{lm} sont des coefficients, $1/\Omega$ est le facteur de normalisation et Ω , K , G représentent le volume de la cellule élémentaire, le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin et un vecteur du réseau réciproque respectivement. $U_l(r)$ Y_{lm} sont la partie radiale et l'harmonique sphérique qui composent des fonctions d'onde atomiques avec r la distance séparant la position de l'électron de celle du noyau à l'intérieur de la sphère ayant le rayon R_{MT} . U_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale:

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

2-15-2- La méthode LAPW:

Après résolution de l'équation (37,57), on obtient un système non linéaire de valeurs propres. Pour surmonter ce problème Andersen [34]. a proposé de modifier les fonctions de base utilisées par la méthode APW ; c'est la méthode LAPW. Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ Y_{lm} et de leurs dérivées $U_l'(r)$ Y_{lm}' par rapport à l'énergie qui satisfont l'équation:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-91})$$

Les fonctions d'onde sont:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-92})$$

Où B_{lm} sont les coefficients des dérivées par rapport à l'énergie. Les ondes planes sont prises comme fonction de base dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW.

2-16 -Le code de calcul Mstudio Mindlab:

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [36]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene

pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

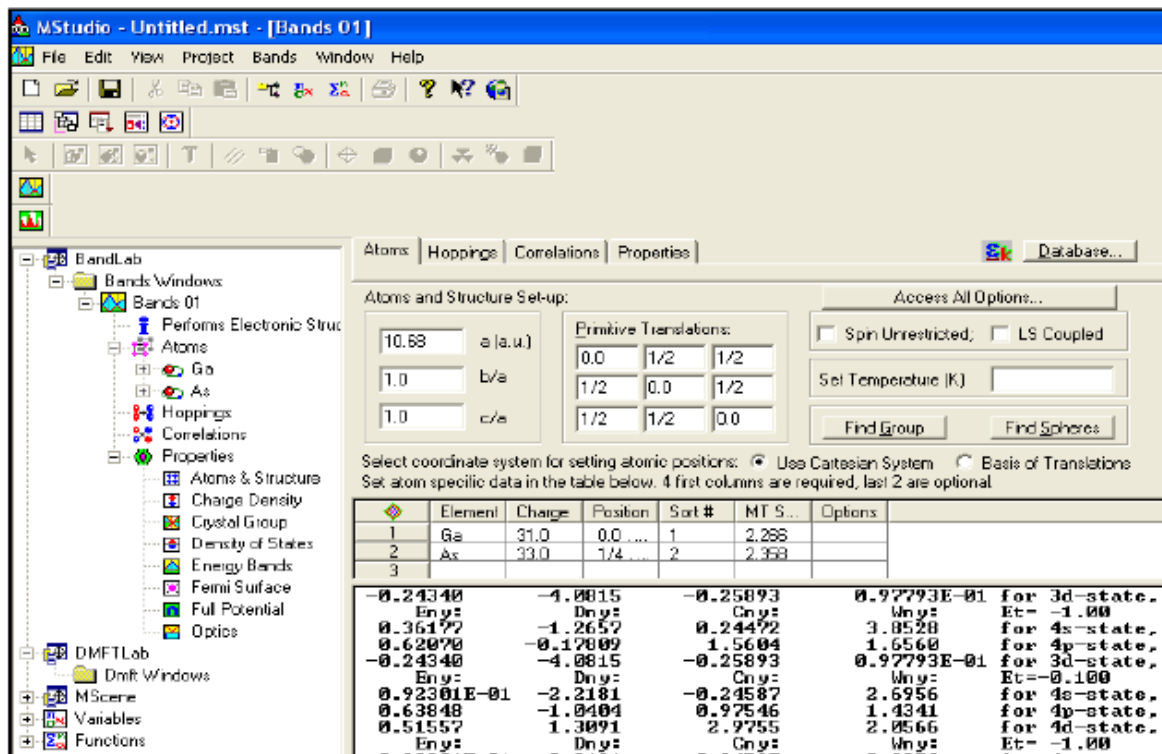


Figure (II.6): Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme:

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.

(9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Référence:

- [1] P.A.M.Dirac,Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [5] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [6] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561 .
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [9] D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, (1980) 566.
- [10] L .Heldin and B .I .Lundqvist. *J .Phys. C: Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [11] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [12] A.Zunger and A. J.Freeman, *Phys.Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [13] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [14] J .C .Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [15] K .Schwarz,*Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466 .
- [16] P.M.Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1, (1967) 567.
- [17] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B*13, (1976) 5362.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [19] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [20] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.

- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.
- [22] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, (1989) 1997.
- [23] J.S Slater *Wave function in a periodic potential* ,*phy.Rev* .51:846-851.(1937) .
- [24] D.Brust and Liu ,*phys*.154,(1967).
- [25] G.Weis,*phys.rev*.154,50,(1966).
- [26] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*,(1987).
- [27] S.YSavrasov,*phys.rev*,B54,164705(1996).
- [28] G.Bastared. *phys.rev* ,B30,5693,(1981).
- [29] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, *phys.rev*,B30,678,(1684).
- [30] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,*Sci.Technol*.21,544;(1982).
- [31] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*,(1987).
- [32] Q.C.Zhu and H.Kroemer,*phys.rev*,B27,3519,(1983).
- [33] L.F.Mattheiss,*phys.rev,Lett*.58,1028-1030,(1987).
- [34] O.K.Andersen,*PRB* 12,3060,(1975).
- [35] J.S.Slater,*phys.rev*,B12,3060,(1937).
- [36] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par la méthode: le code LMTART qui est l'implémentation de la méthode (FP-LMTO et l'approche LSDA+U). Les propriétés structurales des matériaux «NpX (X=S, Se, Te)» sont effectuées par la méthode FP-LMTO avec l'approximation (LDA). Nos résultats relatifs aux valeurs du paramètre d'équilibre, du bulk modulus et sa dérivée sont systématiquement comparés à des résultats théoriques et expérimentaux. Les propriétés élastiques sont aussi étudiées par la méthode de Mehl Cette méthode à été appliquée avec succès dans des précédentes études. Dans la partie qui suit de ce manuscrit nous présentons les résultats des propriétés électroniques (structure de bandes, densité partielle et totale et la densité de charge). La dernière partie de ce travail fait l'objet d'une étude des propriétés thermodynamique par le modèle quasi harmonique de Debye, ce modèle a fournit des résultats fondamentalement corrects et raisonnables.

1- Détails de calcul:

Tous les calculs présentés dans ce travail sur les matériaux chalcogénures de neptunium NpX (X=S, Se, Te) sont effectués par la méthode du potentiel total des orbitales muffin-tin linéarisés (FP-LMTO) [9,10] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans cette méthode, l'espace est divisé en des sphères muffin-tin, qui ne se chevauchent pas autour de chaque atome et le reste constitue la région interstitielle (IR).

Dans les sphères, les fonctions de base sont représentées par des solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par les harmoniques sphériques.

Dans la région interstitielle, ils comprennent des transformations de Fourier. La densité de charge et le potentiel sont représentés dans les sphères muffin-tin (MTS) par des harmoniques sphériques allant jusqu'à $l_{\text{Max}}=6$.

Les K intégrations sur la zone de Brillouin (BZ) sont effectués jusqu'à la grille 12x12x12 en utilisant la méthode de tétraèdre [11]. Toutefois, le potentiel d'échange-corrélation a été décrit par l'approximation LSDA, (ou LSDA est l'approximation de densité de spin local) en utilisant le thème développé par Perdew-Wang [12].

Les calculs self-consistants sont en convergence uniquement lorsque l'énergie totale converge à moins 10^{-6} Ry, les valeurs des rayons sphériques (MTS) relevés pour chaque position de l'atome, l'énergie de coupure pour les différents composés et le nombre d'ondes planes utilisés dans nos calculs sont rassemblés dans le [tableau III-1](#).

Pour décrire correctement la structure de bande électronique de ces composés, l'interaction de Coulomb représentée par le potentiel de Hubbard U_{eff} a été introduite sur les électrons Np-5f localisés. Dans les deux cas, le couplage spin-orbite n'est pas inclus.

Tableau III-1: Le rayon muffin tin (RMT), le nombre d'ondes planes (NPW) et l'énergie cut-off (Ry) utilisés dans nos calculs pour les composés NpX (X=S, Se, Te)

| Phases | Matériaux | RMT | NPW | $E_{\text{cut-off}}$ (Ryd) |
|--------|-----------|-----------------------|------|----------------------------|
| B1 | NpS | Np:2.822 S:2.404 | 2974 | 72.25 |
| | NpSe | Np:2.907 Se: 2.578 | 2974 | 65.59 |
| | NpTe | Np:3.045 Te:2.811 | 3942 | 69.93 |
| B2 | NpS | Np:2.971 S:2.431 | 3070 | 86.48 |
| | NpSe | Np:2.985 Se:2.647 | 4168 | 93.31 |
| | NpTe | Np:3.084 Te:2.847 | 3070 | 86.48 |

2- Propriétés structurales:

Afin de trouver les propriétés à l'état d'équilibre du composé monochalcogénures de neptunium, nous réalisons des calculs de l'énergie totale en fonctions de différents volumes dans les deux phases NaCl-B1 et CsCl-B2, comme le montre la figure III(1, 2 et 3), on peut ~~clairement~~ voir clairement que la structure rock-Salt (NaCl-B1) présente un niveau d'énergie minimale, indiquant qu'elle est la plus stable, la courbe E-V a été ajustée sur l'équation d'état de Birch [13]. Ceci nous permet de déduire les paramètres de structure telle que le paramètre d'équilibre de la maille (a_0), bulk modulus (B_0) et sa dérivée (B'), ces paramètres obtenus par nos calculs sont donnés dans le tableau III.2 en présence avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littératures. En utilisant la Méthode LSDA, les résultats obtenus pour les paramètres de mailles sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [3-5, 14,15]. A l'exception de notre résultat concernant le Bulk Modulus qui sont légèrement supérieurs, ceci est du probablement à la méthode de calcul. Toutefois, il est important de souligner que le paramètre du réseau s'accroît avec l'accroissement de la taille de l'atome de l'élément X dans le composé NpX . Parmi l'élément X, l'atome S présente un rayon le plus petit, donc le bulk modulus du NpS est le plus grand, ce qui signifie que ce matériau est plus dur et moins compressible en comparaison avec les autres composés. Malheureusement, il n'existe pas de résultats expérimentaux ou théoriques existants concernant la structure CsCl-B2 pour comparer nos résultats obtenus. Des mesures dans le futur témoigneront des résultats calculés.

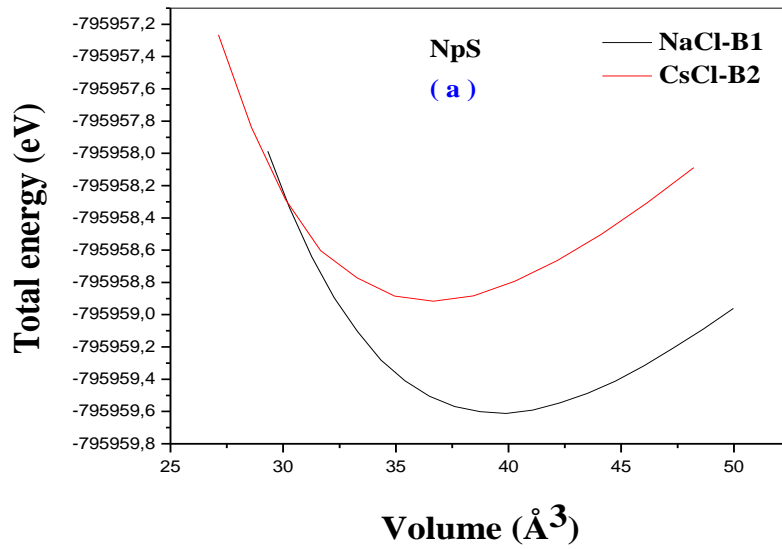


Figure (III. 1) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux structures B1 et B2 pour le composé NpS.

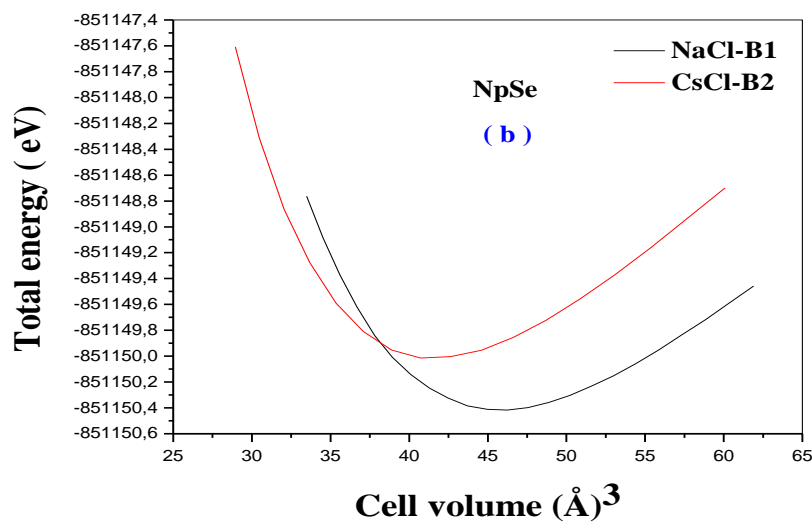


Figure (III. 2) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux structures B1 et B2 pour le composé NpSe.

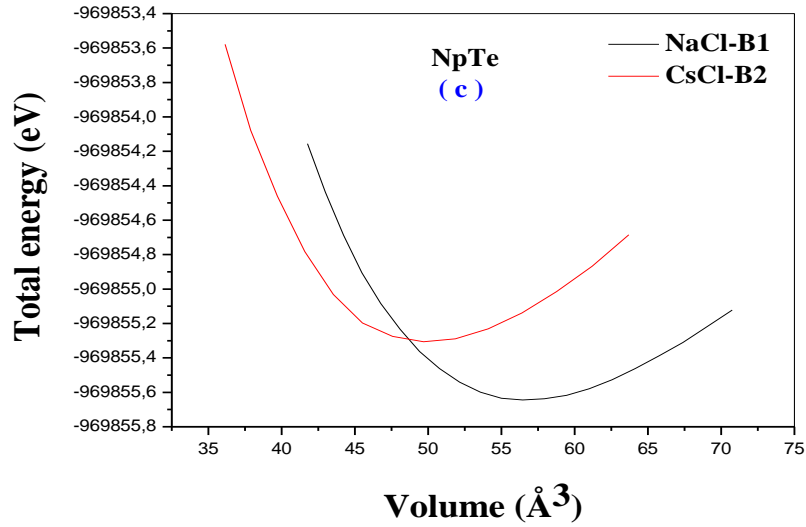


Figure (III. 3) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux structures B1 et B2 pour le composé NpTe.

Tableau III.2: Paramètres d'équilibre a_0 , module de rigidité B_0 , et sa dérivé B' pour les composés NpX(X=S, Se, Te), comparés avec d'autres données expérimentales et théoriques.

| Structure | Matériaux | Reference | $a_0(\text{Å})$ | $B_0(\text{GPa})$ | B' |
|-----------|-----------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| B1 | NpS | Present | 5.415 | 95.84 | 4.13 |
| | | | 5.532 ^a | 90.0 ^d | 4.9 ^d |
| | | | | 93.0 ^d | 4.3 ^d |
| | | | | 90.37 ^e | 5.02 ^e |
| | NpSe | Present | 5.684 | 82.32 | 4.18 |
| | | | 5.804 ^a | 60 ^b | 2.5 ^b |
| NpTe | Present | 6.107 | 71.6 | 3.98 | |
| | | 6.2021 ^c | 62.0 ^c | - | |
| | | 6.198 ^a | - | - | |
| B2 | NpS | Present | 3.326 | 112.16 | 4.27 |
| | NpSe | Present | 3.469 | 98.43 | 4.49 |
| | NpTe | Present | 3.690 | 82.173 | 4.0 |

^aRef=??? ^bRef=??? ^cRef=??? ^dRef=??? ^eRef=??? il faut des references ici

2-1-La pression de transition:

En soumettant le composé initialement cristallisé dans la structure la plus stable rock-Salt, à une haute pression externe, la distance interatomique se réduit et l'ensemble des atomes occupera d'autres espaces libres. Donc la structure cristalline change complètement et se transforme en la phase CsCl-B2 qui est instable. Toutefois, nous avons calculé la pression de transition (Pt) nécessaire pour le changement de structure de B1 à B2 de chaque composé.

Afin de déterminer la pression et la température de la structure la plus stable, nous avons employé la formule classique de l'énergie libre de Gibbs donnée comme suit $G = E + PV - TS$ pour les deux phases rock-Salt (B1) et (B2). Comme le calcul théorique est réalisé à 0K, donc le dernier terme est négligeable (TS).

Par conséquent la formule de l'énergie libre de Gibbs devient comme suit:

$H = E + PV$ [16]. A une pression donnée, la structure la plus stable est celle qui présente la valeur de l'enthalpie la plus petite et la pression de transition est calculée lorsque les enthalpies des deux phases sont égales. Donc, on peut déduire la pression de transition à partir de l'intersection des deux courbes d'enthalpie dans les deux structures B1 et B2. La méthode a été utilisée avec succès dans de précédentes études [17-19].

Dans la [Figure III \(4, 5 et 6\)](#), nous montrons les variations de l'enthalpie en fonction de la pression pour les deux phases. Dans nos recherches, la valeur estimée de la pression transition (Pt) a été déduite pour être 72.25, 22.4 et 9.25 GPa respectivement pour NpS, NpSe et NpTe. Nous avons récapitulé dans le [tableau III.3](#), tous les résultats obtenus avec cette approche, avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Ceci montre, que nos résultats calculés de la valeur de la pression de transition (Pt) pour les composés NpS et NpSe sont très proches de résultats expérimentaux et théoriques [3, 15, 20, 21,22]. En utilisant une haute pression, Dabos et al. [4] montre que le NpTe qui initialement, présente une structure de type rock-Salt change pour le type CsCl a

une pression de 13Gpa, toutefois la valeur de la pression de transition (Pt) calculée est légèrement inférieure.

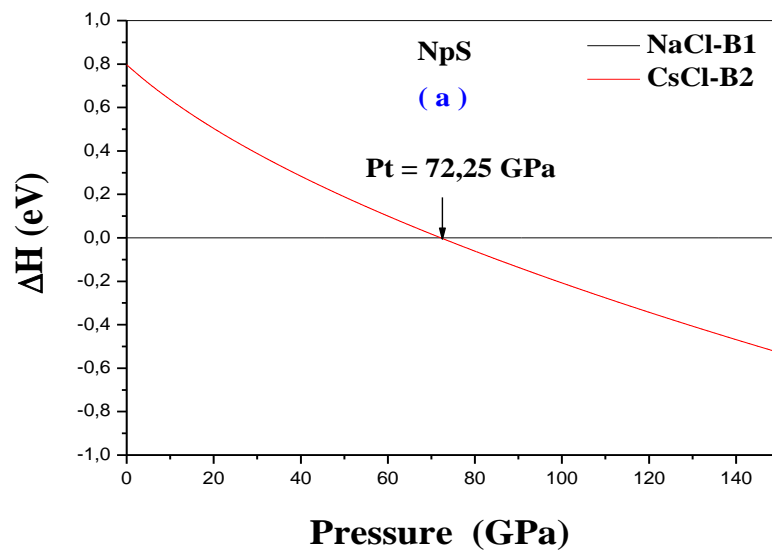


Figure (III-4): Différence d'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé NpS dans les deux phases NaCl-B1 et CsCl-B2. La flèche indique la pression de transition calculée (P_t)

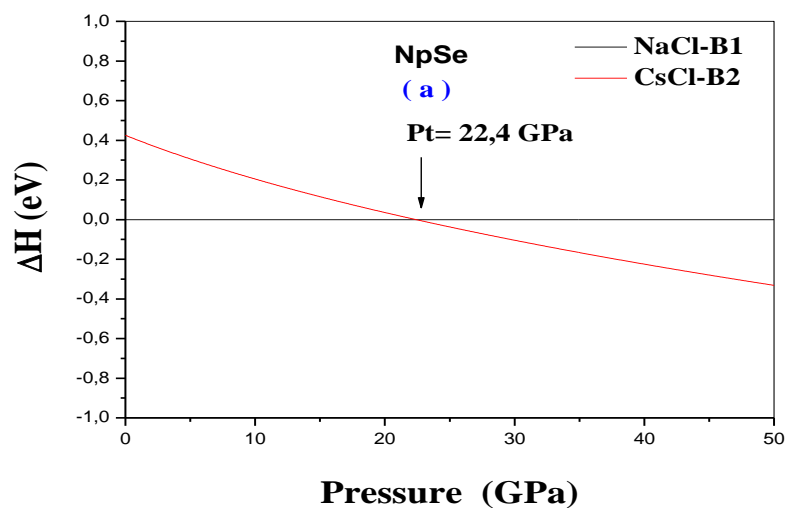


Figure (III-5): Différence d'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé NpSe dans les deux phases NaCl-B1 et CsCl-B2. La flèche indique la pression de transition calculée (P_t)

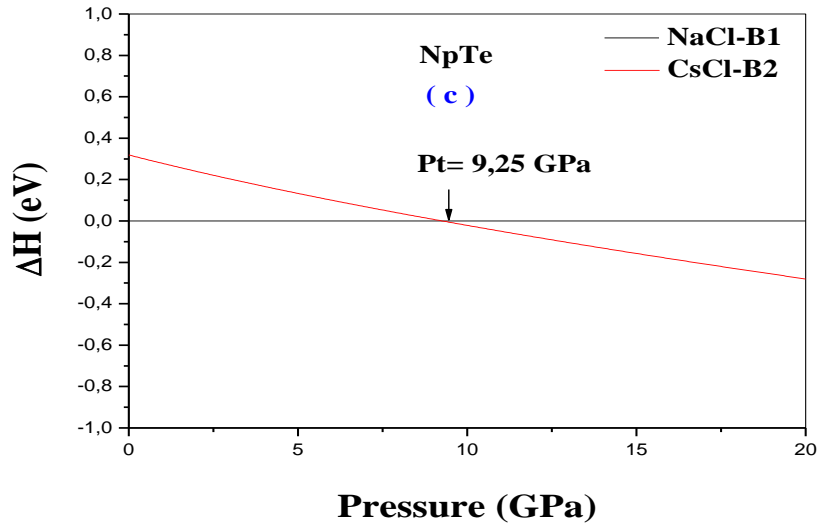


Figure (III-6): Différence d'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé NpTe dans les deux phases NaCl-B1 et CsCl-B2. La flèche indique la pression de transition calculée (Pt)

Tableau III.3: Pression de transition (Pt) des composés NpX (X = S, Se, Te) dans les deux phases B1 et B2 comparés avec d'autres données expérimentales et théoriques.

| Materiaux | Reference | Pt (GPa) |
|-----------|--------------|----------|
| NpS | Present | 72.25 |
| | Theorie [15] | 75.0 |
| NpSe | Present | 22.4 |
| | Theorie [20] | 24.4 |
| | Theorie [22] | 23.4 |
| | Exp. [3] | 23.0 |
| NpTe | Theorie [21] | 22.4 |
| | Present | 9.25 |
| | Theorie [20] | 12.2 |
| | Theorie[22] | 12.9 |
| | Exp. [4] | 13.0 |
| | Theorie[21] | 14.2 |

3- Propriétés élastiques:

La liaison caractéristique entre plans atomiques adjacents, le caractère anisotropique des nœuds, et la stabilité de la structure sont généralement régies par les propriétés élastiques du cristal. Déterminer les constantes élastiques d'un matériau est nécessaire pour la compréhension de leurs propriétés physiques. D'autre part, les constantes élastiques mesurent la résistance à une contrainte externe appliquée, ces dernières peuvent être obtenues en étudiant les variations de l'énergie totale en fonction des faibles tensions appliquée a une cellule unitaire en état d'équilibre, caractérisé initialement par le vecteur de bravais R (a, b, c).

Dans le cas d'un système cubique, le paramètre de réseau est a_0 , ou $a_0=a=b=c$. l'application d'une petite contrainte crée une distorsion. Donc la déformation induit un changement de R (a, b, c) vers un nouveau vecteur R' (a', b', c').

Pour un cristal cubique il existe trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées en étudiant l'énergie totale en fonction la contrainte en utilisant la méthode de Mehl [22,23]. Cette méthode à été appliquée avec succès dans précédentes études [17, 19,24]

Pour déterminer C_{11} - C_{12} nous applications le tenseur de contrainte orthorhombique suivant à volume constant.

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III-1})$$

L'énergie totale par volume unitaire en fonction de la distorsion δ est donnée par :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-2})$$

Ou $E(0)$ est l'énergie totale du réseau sans contrainte, V_0 est le volume d'équilibre de la cellule unitaire et C_{ij} représente les constantes élastiques.

De manière similaire, pour calculer le module d'élasticité C_{44} , nous utilisons est effectué le tenseur monoclinique donné comme suit:

$$\begin{bmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III-3})$$

Dans ce cas, l'énergie totale est alors exprimée en fonction de la contrainte déplacement par l'équation suivante:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44} V_0 \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-4})$$

Dans nos calculs, nous avons pris en compte seulement de petites distorsions (δ) sur le réseau afin de rester dans le domaine élastique du cristal. Nous avons choisi les valeurs de la contrainte appropriée. Les variations de l'énergie totale en fonction du carré de la contrainte (δ^2) sont montrés dans les Figures III(7, 8 et 9).

Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les constantes C_{11} , C_{12} and C_{44} . La première équation nécessite de calculer le bulk modulus (Relation III-5).

En se référant à la relation(III-2) et(III-4), un fitting de la courbe polynomial est nécessaire pour obtenir facilement les constantes élastiques.

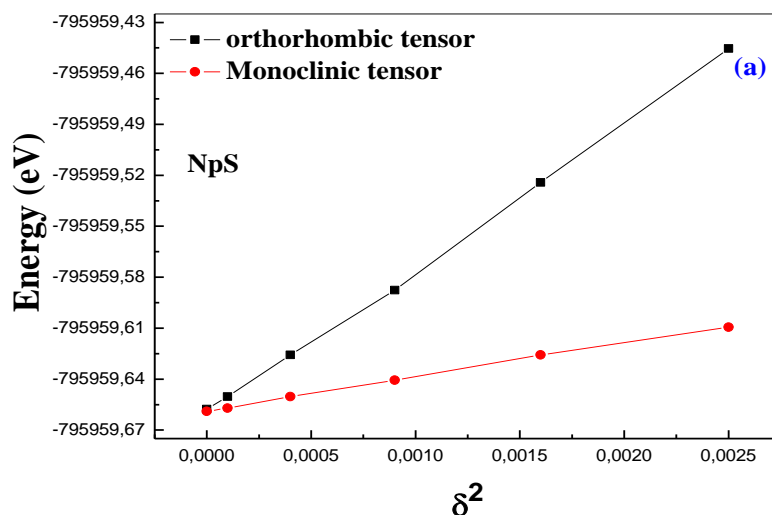


Figure (III-7): Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte au carrée du composé NpS dans la phase NaCl-B1.

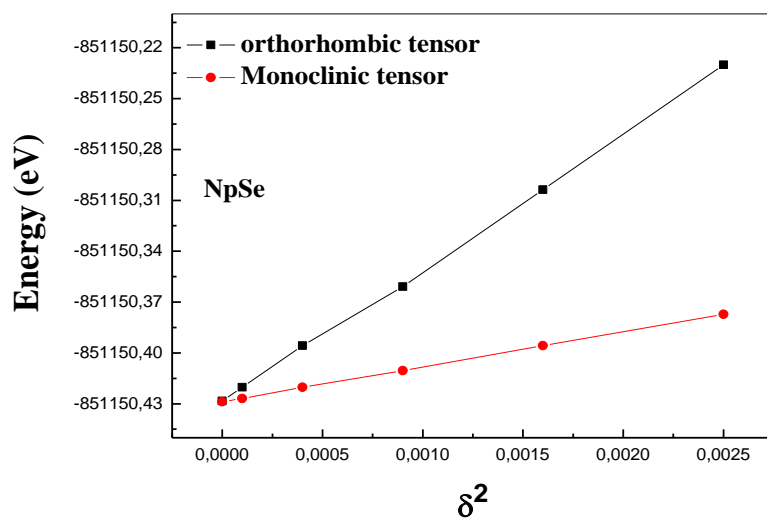


Figure (III-8): Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte au carrée du composé NpSe dans la phase NaCl-B1.

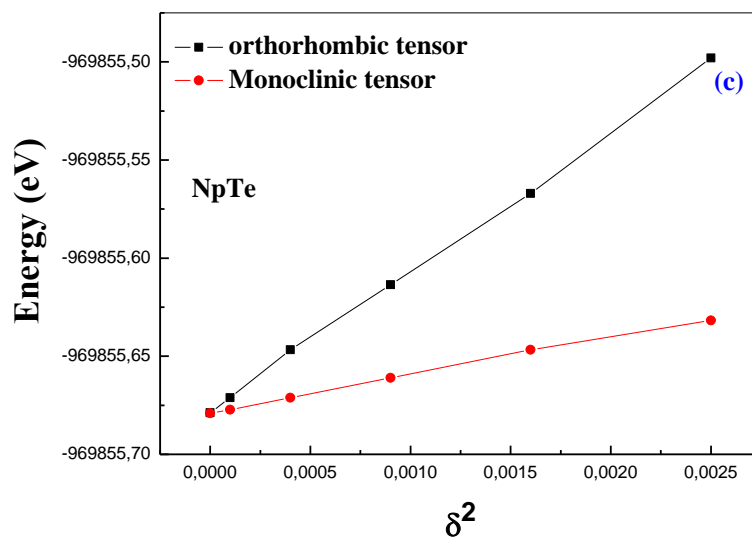


Figure (III-9): Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte au carrée du composé NpTe dans la phase NaCl-B1.

Il est bien connu que la stabilité mécanique d'un cristal cubique requiert $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$, $C_{11} - C_{12} > 0$ [28]. Nos valeurs calculées pour C_{ij} sont récapitulées dans le tableau III.4.

Ils obéissent aux conditions de stabilité qu'on vient de citer.

Tableau III.4 : Constantes élastiques (C_{ij} GPa), calculés pour les composés NpX (X=S, Se, Te) dans la structure B1.

| Materiaux | References | C_{11} | C_{12} | C_{44} |
|-----------|--------------|----------|----------|----------|
| NpS | Present | 122.94 | 67.3 | 60.1 |
| | Theorie [25] | 125.4 | 59.30 | 62.07 |
| NpSe | Present | 118.13 | 65.41 | 52.5 |
| | Theorie [20] | 111 | 61.8 | 63.8 |
| | Theorie [25] | 81.09 | 49.97 | 49.97 |
| NpTe | Present | 115 | 48.90 | 36.95 |
| | Theorie [20] | 152 | 63.8 | 68.0 |
| | Theorie [25] | 119.75 | 38.55 | 38.55 |

Pour le cristal cubique isotopique, le bulk modulus est donnée par:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-5})$$

En utilisant, l'approche (TBIP) du potentiel d'interaction à trois corps, Goura et al. [20] ont calculé les constantes élastiques des composés NpSe et NpTe. Ce modèle est basé sur la prise en compte des effets des interactions du trois-corps ce qui remplace des études sous haute pression. D'autre part Prafulla K. Jha et al. [25] ont aussi fait des recherches sur les propriétés élastiques du composé NpX (X=S, Se, Te) en utilisant l'approche d'interaction à deux corps.

Contrairement, à notre méthode qui induit l'application de petite contrainte (δ) à la cellule unitaire à l'équilibre en étudiant l'évolution de l'énergie totale, cette méthode est décrite en détail dans la référence [23]. Il est évident de constater

que nos résultats calculés sur les constants élastiques sont relativement proches avec leur résultats. Il est à noter que la méthode utilisée joue un rôle important dans la détermination du C_{ij} .

Malheureusement, il n'existe pas de rapports sur les constantes élastiques des composés en question dans la littérature, ce qui nous permettra de réaliser des comparaisons. Nos résultats pourront offrir un point de comparaison sur les constantes élastiques des matériaux NpX ($X=S, Se, Te$) pour les futures recherches scientifique.

En dehors des constants élastiques, nous avons fait des recherches sur divers propriétés physiques importantes. Le facteur d'anisotropie de Zener A , ce dernier constitue un bon indicateur sur le niveau d'anisotropie élastique contenue dans le Crystal. Il est bien connu qu'un composé complètement isotopique est caractérisé par un facteur de Zener égal à 1, donc des valeurs plus petites ou plus grandes que 1 indiquent l'anisotropie. Ce paramètre est calculé avec des données numériques des constantes élastiques en utilisant l'expression suivant [29]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III-6})$$

À partir des résultats obtenus présentés ci-dessous dans le tableau III-5, il est claire que les composés NpX ($X=S, Se, Te$) sont tous élastiquement anisotropies. Nous avons aussi calculé le rapport de poisson γ , le module de cisaillement G , et le module de Young Y qui représentent les propriétés élastiques les plus intéressantes pour les applications. Ces paramètres sont souvent nécessaires lors de la recherche sur la dureté des matériaux polycrystalins. Ces quantités sont déterminées en utilisant les relations suivantes [29] :

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (\text{III-7})$$

$$Y = \frac{9BG}{G+3B} \quad (\text{III-8})$$

Où B est le bulk modulus, donné par l'expression (III-5) et $G = (G_V + G_R)$ comme rapporté dans précédents travaux [24].

Pugh [30] a proposé une relation empirique simple qui donne la relation entre les propriétés élastiques des matériaux et leur module élastique. La relation consiste en un rapport du Bulk modulus B au module de cisaillement G. ces deux paramètres B et G représentent respectivement, la résistance à la fracture et la résistance à la déformation plastique. Pugh a présenté ce rapport des phases polycrystallines comme une mesure de la fragilité et du comportement ductile de la matière.

La valeur critique, qui sépare les matériaux ductiles et fragiles, est approximativement 1.75. Le matériau a une nature ductile si $B/G > 1.75$; et le contraire appartient à une nature fragile si $B/G < 1.75$.

Nous avons calculé les quantités $A, \gamma, Y, \text{ et } B/G$ pour chaque composé, les résultats sont récapitulés dans le tableau III-5.

Tableau III-5: Facteur d'anisotropie A, le rapport de poisson γ , module de cisaillement G, le module Young Y et le rapport B/G pour les matériaux NpX (X=S, Se, Te).

| Matériaux | Reference | A | γ | G(GPa) | Y(GPa) | B/G |
|-----------|-----------|------|----------|--------|--------|------|
| NpS | Present | 2.16 | 0.29 | 47.19 | 121.60 | 2.03 |
| NpSe | Present | 1.99 | 0.28 | 42.04 | 107.78 | 1.96 |
| NpTe | Present | 1.11 | 0.29 | 35.39 | 91.15 | 2.02 |

La valeur du rapport de Poisson γ fournit l'information concernant les caractéristiques des forces de liaison. Les valeurs limites de ces paramètres sont 0.25 et 0.5, qui constituent respectivement les limites inférieures et supérieure pour les forces centrales des solides [32].

Ce rapport détermine la nature des liaisons et ces variations de valeurs pour différents matériaux. Par exemple pour les matériaux covalents la valeur de γ est

petite, $\gamma=0.1$ est une valeur typique ; une autre valeur typique de γ est 0.25 pour les matériaux ionique ; enfin pour les matériaux métalliques cette valeur est de $\gamma=0.33$ [33]

Comme rapporté par Haines et al. [33], une liaison à prédominance ionique est caractérisé par un rapport de poisson autour de 0.25, tandis que des valeurs autour 0.33 montrent la présence de liaisons métalliques. Nos valeurs calculées sont entre 0.28 et 0.29 corroborent l'existence d'un mélange de mixture entre des liaisons ioniques et métalliques dans nos matériaux étudiés. Cette confirmation est discutée en détail, en examinant la distribution de densité de charge calculée des composés NpX ($X=S, Se, Te$).

De plus, nous nous intéressons à la malléabilité de ces matériaux, qui peuvent montrer une nature fragile ou ductile. En effet, il y'a deux critères, ce qui nous permet de faire la différence : la pression de Cauchy définie par $C_{12}-C_{44}$ et le rapport B/G suggéré par Pugh [30]. Si la pression de Cauchy est positive, le matériau en question considéré comme ductile, d'autre part si $(C_{12}-C_{44})$ est négatif, le matériau est considéré comme de nature fragile [39].

En se référant au tableau 4 on peut voir, que la pression de Cauchy est positive et le facteur de Pugh B/G est supérieur à 1.75 pour tous les matériaux étudiés, donc nos composés présentent un comportement ductile. Le couple des constantes de l'atténuation ultrasonique et acoustique due à l'interaction phonon-phonon ont été réalisé par Devraj Singh [26] sur les matériaux NpX ($X=S, Se, Te$). On peut voir que ces composés ont moins d'atténuations ceci explique leur nature ductile.

Comme la température de Debye (θ_D) est un paramètre fondamental important très étroitement lié à d'autres propriétés physiques la chaleur spécifique, la constante élastique et la température de fusion. Nous avons calculé la température de Debye (θ_D), la moyenne des vitesses longitudinale et transversale du son en utilisant la célèbre relation qui suit [34]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III-9})$$

Où h est la constante de Plank, K_B est la constante de Boltzmann, N_A est nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par unité de formule, ρ est la densité, M est le masse moleculaire. La moyenne V_m de la vitesse transversale V_t et la vitesse longitudinale V_l sont données respectivement par les deux expressions suivantes:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{III-10})$$

$$v_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III-11})$$

$$v_t = \sqrt{\frac{3B+4G}{\rho}} \quad (\text{III-12})$$

Où B est le bulk modulus et G et le module de cisaillement obtenus par l'équation de Navier [43].

Nous avons estimé toutes les grandeurs V_l , V_t , V_m et θ_D qui sont listés dans le [tableau III- 6](#). On peut voir que V_l est approximativement deux fois plus grands que V_t et la vitesse moyenne du son V_m est inversement proportionnelle à la densité. Concernant NpS, NpSe, NpTe, la densité s'accroît tandis que V_m décroît et la température de Debye grandit avec le décroissement de la densité. Pour la température de Debye, nos données calculées sont en accord avec celles rapportées par A. Gour et al. [20] qui ont été réalisés par le modèle du potentiel d'interaction à trois corps (TBIP).

Nos valeurs calculées de la température θ_D sont surestimés en comparaison avec les données expérimentales. Ces différences sont typiquement propres à la

méthode DFT-LSDA, ou les calculs sont faits à une température $T=0$, alors que les mesures expérimentales ont été réalisées à une température ambiante.

Tableau III-6: Vitesse longitudinale, transversale, la vitesse du son moyenne et la température Debye pour les composés NpX (X=S, Se, Te).

| Materiaux | Reference | v_l (ms ⁻¹) | v_t (ms ⁻¹) | v_m (ms ⁻¹) | θ_D (K) |
|-----------|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| NpS | Present | 3755.5 | 2047.46 | 2283.68 | 236.5 |
| | Exp.[27] | | | | 145 |
| NpSe | Present | 3479.69 | 1918.04 | 2137.54 | 223.86 |
| | Theorie [20] | - | - | - | 228 |
| | Exp. [27] | | | | 112 |
| NpTe | Present | 3342.44 | 1824.40 | 2034.70 | 201.7 |
| | Theorie [20] | - | - | - | 203.68 |
| | Exp. [27] | | | | 92 |

4- Propriétés électroniques:

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges. Nous calculons la structure de bande de chaque composé que nous analysons pour mieux comprendre leur comportement métallique ou semi-conducteur.

4-1-Structure de bandes d'énergie et densité d'états:

Il est familier pour un système disposant de f-électrons bien localisés, en particulier pour les matériaux magnétiques ou les interactions spin-orbit ne peuvent pas être négligées ; l'approche LSDA est insuffisante pour décrire les propriétés électroniques d'un tel système. Toutefois, à cause de la très forte répulsion de Coulomb entre les électrons 5f hautement localisés de l'élément Np, la méthode conventionnelle LSDA ne peut pas correctement décrire les propriétés électroniques de ces composés.

Toutefois, l'approximations (LSDA+U) [34-37] qui nécessite un terme additionnel U qui le potentiel de Hubbard peut mieux décrire correctement la

répulsion électron-électron caractérisé dans les bandes étroites de la couche 5f. Pour faire des recherches sur la structure de bande électronique de ces composés, nous avons réalisé nos calculs en introduisant le terme U_{eff} . Nous avons démontré précédemment dans un travail Ref [38] que ce terme a un effet important sur la structure de bande et sur la distribution DOS autour du niveau de Fermi pour la majorité des spins des électrons. Nous avons aussi montré que cette approche LSDA+U donne de bons résultats pour décrire les propriétés électroniques et magnétiques.

Comme il n'existe pas de mesures expérimentales de U_{eff} pour ces matériaux, nous avons réalisé nos calculs pour différentes valeurs de U_{eff} (0, 1, 1.5 et 2 eV) en mesurant quelle valeur de U_{eff} donne un moment magnétique maximal. D'autres part, Il est bien connu que les propriétés magnétiques sont dominées par le moment magnétique de l'atome Np, toutefois, il est donné dans le [tableau III-7](#) l'influence du paramètre U_{eff} sur la contribution de différents atomes en particulier l'atome Np dans le moment magnétique totale pour les composés NpX (X=S, Se, Te).

On peut facilement voir, qu'entre $U_{\text{eff}}=0$ eV et $U_{\text{eff}}=2$ eV le moment magnétique total s'accroît avec l'accroissement du paramètre U_{eff} et atteint les valeurs de $4.370 \mu_B$ et $4.577 \mu_B$ et $4.729 \mu_B$ pour les composés NpX (X=S, Se, Te) respectivement. Au-dessus de $U_{\text{eff}}=2$ eV, le moment magnétique total décroît nettement. Finalement, notre étude nous donne la valeur optimale de $U_{\text{eff}} = 2$ eV. Pour l'approximation LSDA+U, l'interaction coulombienne U et l'interaction d'échange J peuvent être groupés dans un seul paramètre désigné par $U_{\text{eff}} = (U-J)$ et ce paramètre sera simplement désigné par U_{eff} dans ce travail.

Tableau III-7: Variations des moments magnétiques locaux et total (in μ_B) en fonction de U_{eff} (eV).

| U_{eff} | Matériaux | m^{Np} | m^{S} | $m^{\text{Interstitial}}$ | m^{Total} |
|------------------|-----------|-----------------|----------------|---------------------------|--------------------|
| 0 | | 3.486 | 0.0212 | 0.329 | 3.780 |
| 1 | | 3.76 | 0.0178 | 0.425 | 4.167 |
| 1.5 | NpS | 3.845 | 0.0161 | 0.459 | 4.289 |

| | | | | | |
|-----|-------------|-------|-----------------------|-------|-------|
| 2 | | 3.90 | 0.0143 | 0.482 | 4.370 |
| | | | m^{Se} | | |
| 0 | | 3.881 | 0.0284 | 0.374 | 4.227 |
| 1 | | 4.054 | 0.0289 | 0.440 | 4.465 |
| 1.5 | NpSe | 4.109 | 0.0299 | 0.464 | 4.543 |
| 2 | | 4.137 | 0.0313 | 0.471 | 4.577 |
| | | | m^{Te} | | |
| 0 | | 4.151 | 0.0138 | 0.418 | 4.556 |
| 1 | | 4.248 | 0.0163 | 0.457 | 4.688 |
| 1.5 | NpTe | 4.278 | 0.0178 | 0.467 | 4.726 |
| 2 | | 4.287 | 0.0207 | 0.462 | 4.729 |

La structure de bande des composés NpX (X=S, Se, Te) calculée par l'approximation LSDA+U pour la valeur de $U_{\text{eff}} = 2$. Ce calcul est effectué avec le paramètre de maille d'équilibre qu'on optimisé auparavant dans la structure NaCl. Nous avons tenu compte des spin up et down (électrons minoritaire et majoritaire) Spin orbites d'élections (Minorité) que pour (Majorité). Ils sont calculés autour de la direction de haute symétrie dans la zone de Brillouin comme montré dans la Figure III (10 ,11et12).

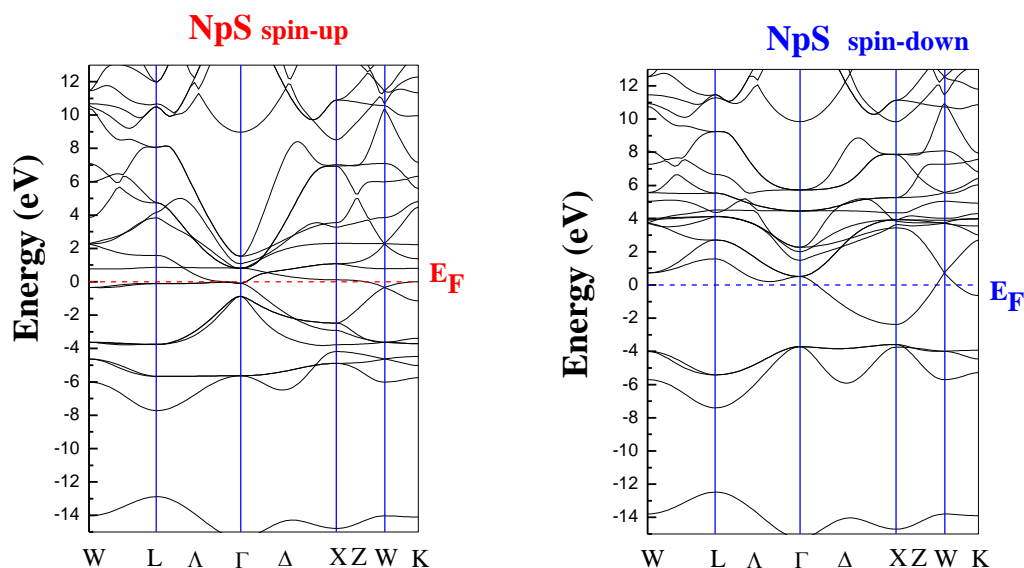


Figure (III-10): Structures de bande du composé NpS. Les lignes horizontales indiquent un niveau de Fermi à 0 eV.

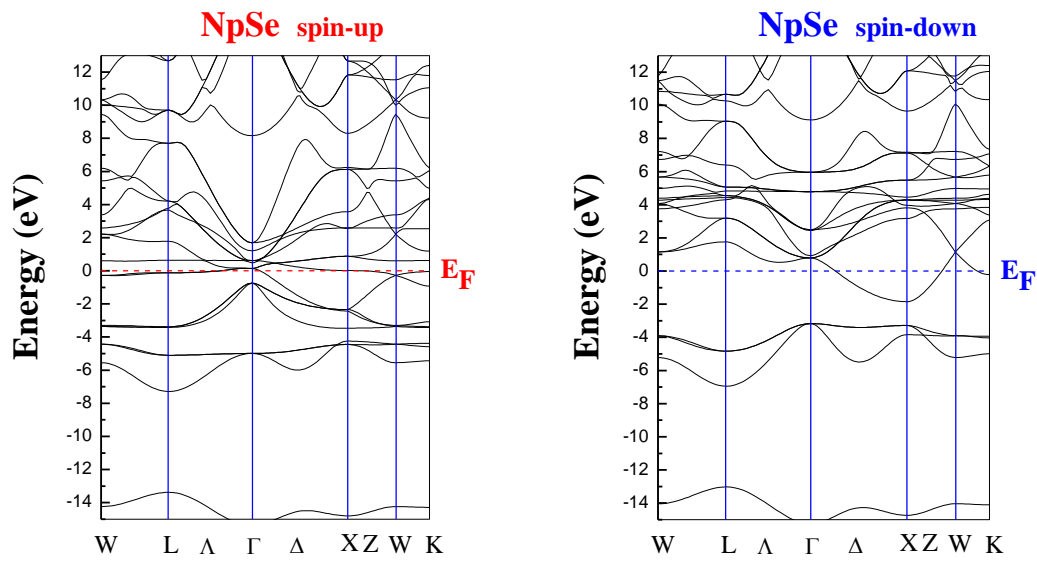


Figure (III-11): Structures de bande du composé NpSe .Les lignes horizontales indiquent un niveau de Fermi à 0 eV.

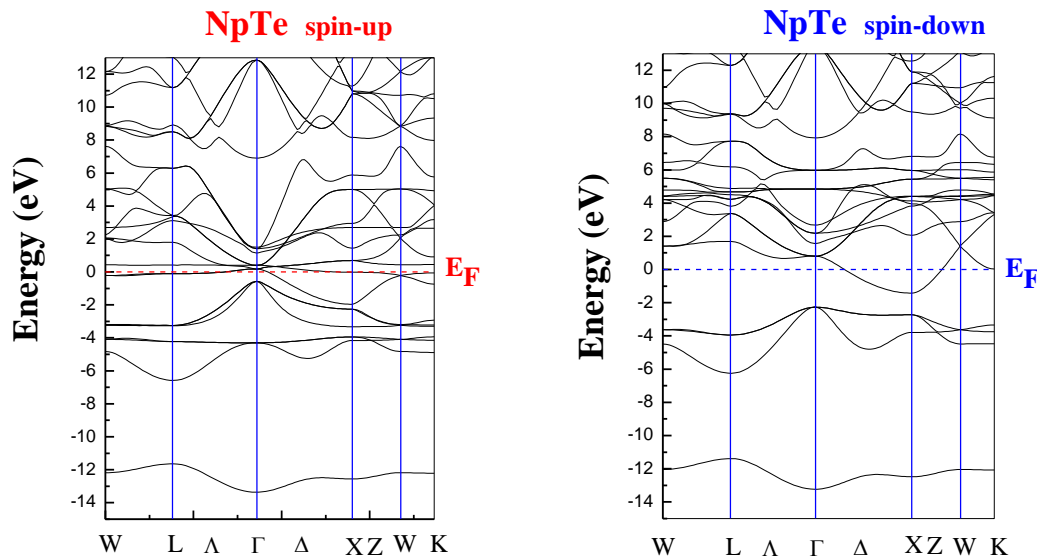


Figure (III-12): Structures de bande du composé NpTe. Les lignes horizontales indiquent un niveau de Fermi à 0 eV.

Actuellement, nous discutons en détail la structure électronique du composé NpX (X=S, Se, Te). Dans la configuration spin-up on peut clairement voir que

le niveau de Fermi chevauche les bandes d'énergies. En outre, la topologie de la structure de bande pour tous les composés se ressemblent les unes aux autres. Les bandes d'énergie se situent dans un intervalle entre -6 eV à 4 eV ($E_f=0$), ceci est dû essentiellement aux états 5f du Np comme sont montrés sur les figures de DOS partiel [Figure III \(13, 14 et 15\)](#).

Cela est confirmé par les pics pointus qu'on peut voir au voisinage du niveau de Fermi. Alors que dans le cas de spin down, la contribution des états 5f de Np sont principalement caractérisés par des pics larges situés au-dessus du niveau de Fermi et approximativement centré autour de 4 eV, pendant que la contribution des états 5f de Np reste très faible au fond du niveau de Fermi. Pour l'orbite spin-bas, la structure de bande diffère légèrement pour différents matériaux. Dans ce cas seulement une bande d'énergie des états 5f de Np croise E_F . Pour le composé NpS on distingue un GAP étroit négatif de la valeur absolue de 1.20 eV localisée sur le point X de la bande de valence (VB). Tandis que les composés NpSe et NpTe sont caractérisés par un gap indirect et négatif leur valeur absolues sont respectivement égales à 1.32 et 0.85 pour le NpSe et NpTe, localisés sur (Γ - XV). Ceci prouve clairement que ces composés montrent un comportement semi-métallique en spin down.

Les caractéristiques ultrasoniques étudiées par Singh et al. [7] ont confirmé que le composé NpTe est un matériau semi-métallique à basse température. Des calculs de structure électronique spin-polarisé en utilisant la méthode (TBLMTO) développé par Trinadh et al. [1] montre que le composé NpTe a une structure de bande similaire avec nos calculs. Par conséquent, notre approche théorique paraît valide. A noter, qu'à ce jour il n'existe pas d'études théoriques et expérimentales des propriétés électroniques du matériau NpX (X=S, Se, Te). Des mesures dans le futur viendront confirmer nos résultats calculés.

D'autre part sur [la figure III \(13, 14 et 15\)](#) nous avons présentés les densités des états spin-total (DOS) et partiel (PDOS) des composés NpX (X=S, Se, Te) dans la

configuration de spin FM en utilisant LSDA+U. Comme on peut le remarquer, pour les deux orbites (Spin majoritaire et Spin minoritaire), ces composés montrent des résultats identiques concernant le DOS total, et on peut voir aussi que la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, ceci démontre le comportement proche de celui d'un métal de la configuration spin FM avec l'approche LSDA+U. Les valeurs calculées du DOS par l'approximation LSDA+U avec un spin polarisé des composés NpX (X=S, Se, Te) [Figure III \(13,14 et 15\)](#) sont généralement similaires. Il est observé que l'intervalle d'énergie de -14 à 13 eV, pour les deux Spin orbites sont généralement originaires des états S-3s, Se-4s, et Te-5s avec une petite contribution des états Np-6p, pour respectivement, NpS, NpSe et NpTe. Pour la majorité des spins orbites, les états se situent entre -7 et -3 eV sont dominés par les états S-3p, Se-4p et Te-5p avec une petite contribution des états Np-6d. Les états sur le niveau de Fermi viennent des états Np-5f mais on peut remarquer une petite influence des états Np-6d. Pour les spin minoritaire, les états justes au-dessous du niveau de Fermi sont dominés par des états hybrides entre 5f de Np, 3 p de S, 4p de Se et 5p de Te pour NpS, Npse et NpTe, respectivement. En plus de cela, les états proches du niveau de Fermi proviennent des interactions 5f de Np et 6d de Np et d'états anti liant. Les composés NpS, NpSe et NpTe ont leur EF positionné exactement à un minimum local de la densité DOS, ceci suggère un plus haut niveau de stabilité intrinsèque.

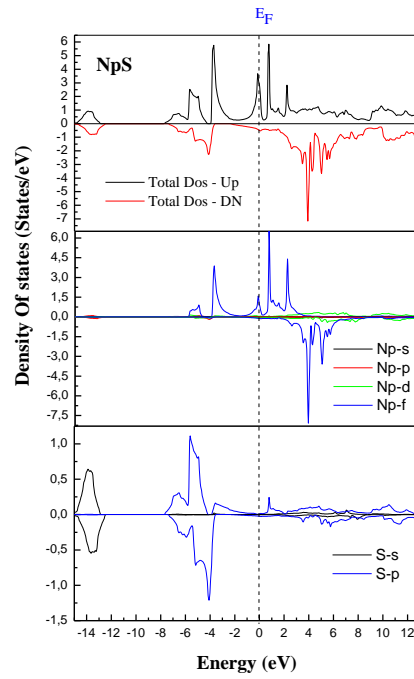


Figure (III-13): Densité d'états totale et partielle pour le matériau NpS.

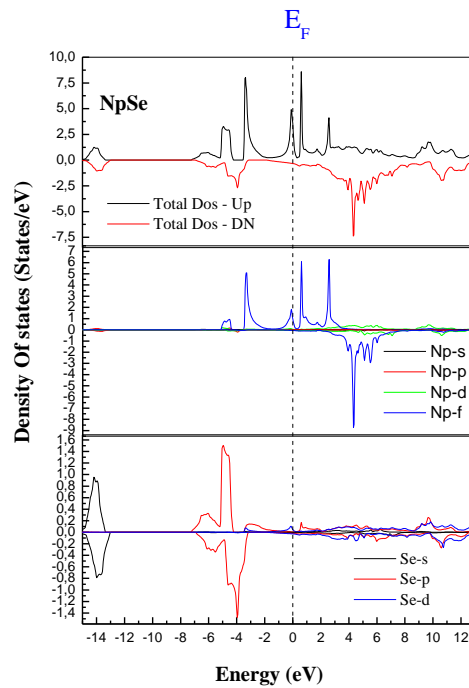


Figure (III-14): Densité d'états totale et partielle pour le matériau NpSe.

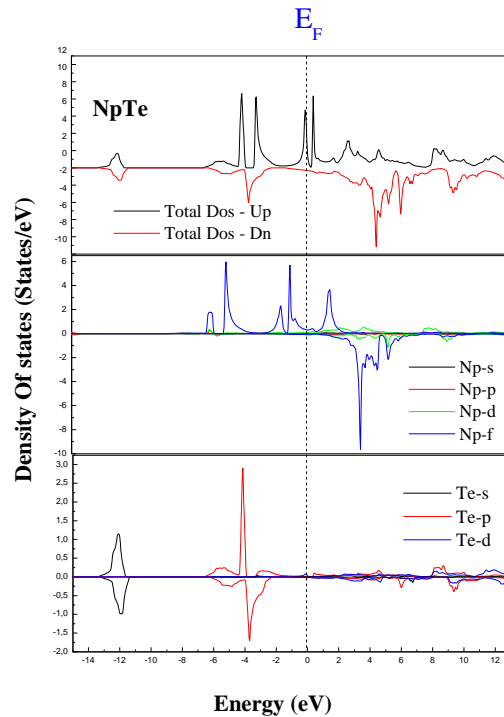


Figure (III-15): Densité d'états totale et partielle pour le matériau NpTe.

4-2- Densité de charge:

Il est bien connu que la nature de la liaison dépend beaucoup de la densité de charge. Le transfert de charge dans les composés NpX (X=S, Se, Te) peuvent être décrit par le calcul de la densité de charge.

Nous avons calculé la distribution de la densité de charge des composés NpX (X=S, Se, Te) dans leur phase la plus stable NaCl-B1, en utilisant l'approche LSDA+U. nous avons étudiés l'effet des états Np et S (ou Se, Te) sur la charge totale comme montré sur la Figure III (16 , 17 et 18). Le transfert de charge se produit entre les atomes Np vers les atomes S, Se et Te, ceci due a une haute électronégativité. Les contours de la densité de charge montrés dans la Figure III (16→18) autour du plan [100] indiquent le caractère métallique prédominant des liaisons chimiques. Pettifor [39] a suggéré que le caractère angulaire des liaisons

atomiques dans les composés métalliques, qui démontrent aussi le caractère ductile ou fragile. Ceci peut aussi être démontré par la pression de Cauchy C12-C44. La pression de Cauchy est typiquement positive pour les liaisons métalliques, ceci laisse à confirmer que les composés montrent des liaisons métalliques.

D'un autre côté, pour les liaisons directionnelles avec un caractère angulaire, la pression de Cauchy est négative, avec une pression négative plus grande qui représente une nature directionnelle.

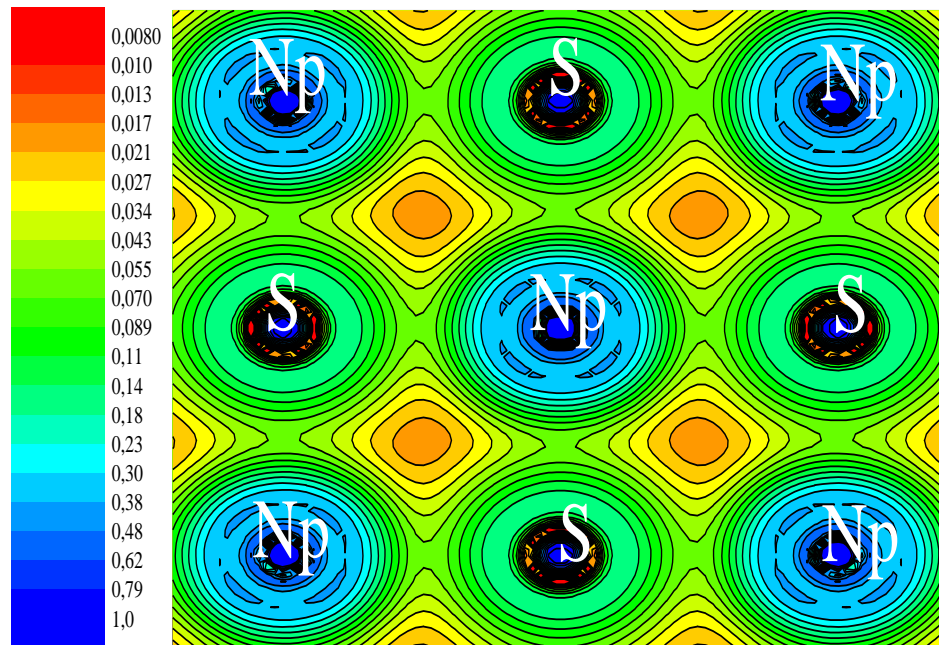


Figure III-16: La densité de charge dans la phase B1 sur un plan [100] pour le composé NpS .

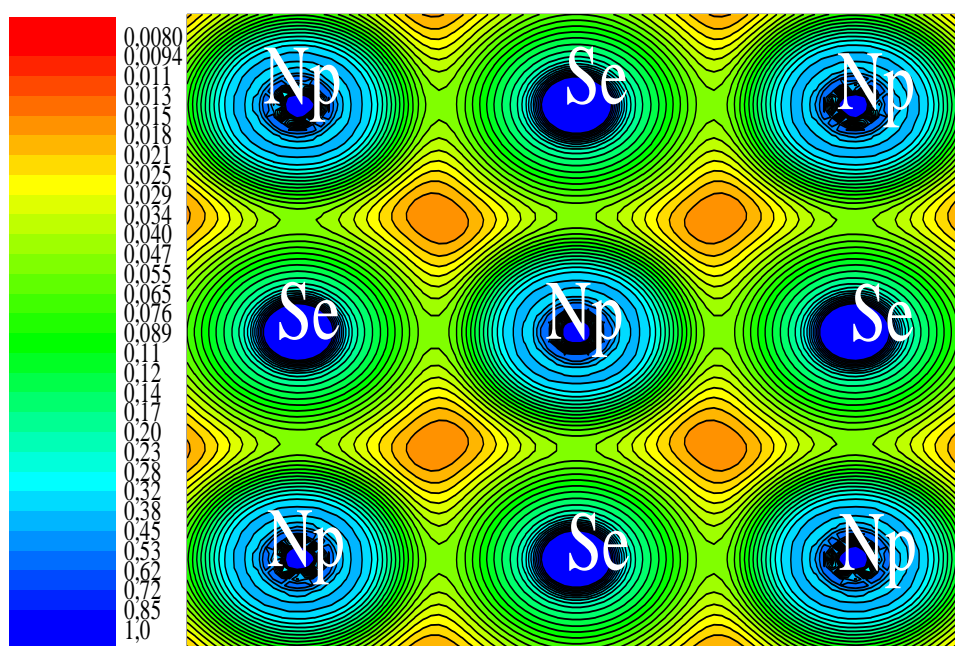


Figure III-17: La densité de charge dans la phase B1 sur un plan [100] pour le composé NpSe

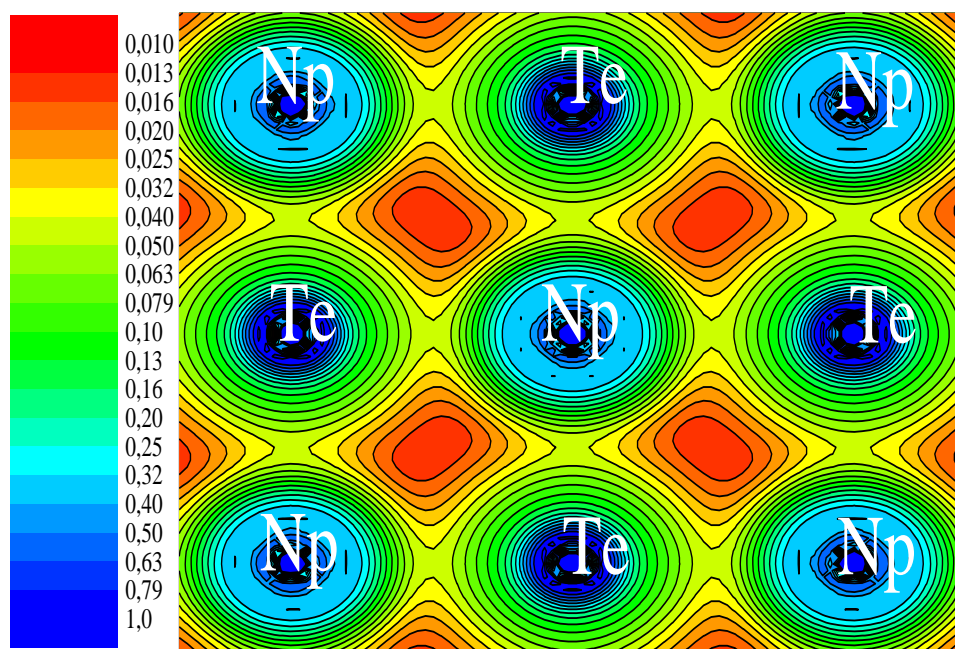


Figure III-18: La densité de charge dans la phase B1 sur un plan [100] pour le composé NpTe

5-Propriétés thermodynamiques:

Les propriétés thermodynamiques donnent souvent des informations importantes pour mieux comprendre la réponse thermique des matériaux. Donc, les recherches sur ces propriétés des solides à une haute température et une autre pression deviennent un sujet intéressant dans la physique de la matière condensée.

Toutefois, nous avons appliqué le modèle quasi harmonique Debye dans le programme de Gibbs [40], pour explorer les propriétés thermiques des composés NpX ($X=S, Se, Te$) quand ils sont soumis à une haute température et une haute pression.

A partir des calculs des points de l'énergie totale en fonction du volume, dans lesquels la fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V; P, T)$ est donnée par l'expression suivante:

$$G^*(V;P;T)=E(V) + PV + A_{vib} [\theta_D(V);T] \quad (III-13)$$

Ou $E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à la constante de condition de pression hydrostatique, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie libre de vibration de Helmholtz. D'après le modèle quasi-harmonique de Debye sur la densité des états de phonon, on peut écrire A_{vib} comme suit [41]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (III-14)$$

Dans cette expression, n dénote le nombre d'atomes par unité de formule, K_b est la constant de Boltzmann, le terme $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ est l'intégrale de Debye. La température de Debye pour un solide isotopique est donnée par la relation suivante [41.42]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 nV^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (III-15)$$

Ici, M est la masse moléculaire par cellule, $f(\sigma)$ et B_s sont décrites en détail dans les références [43,44], B_s est le bulk modulus adiabatique qui dénote la compressibilité du Crystal, elle est approximativement donnée par la compressibilité statique comme suit:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III-16})$$

De l'équation (III-17), on obtient l'équation thermique (EOS) $V(P,T)$.

$$\left[\frac{\partial G(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III-17})$$

La capacité calorifique à un volume constant C_v est donnée par [45]:

$$C_v = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{(3\theta_D/T)}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III-18})$$

À partir de la valeur calculée de $E-V$ à $T=0$ et $P=0$, il est possible de calculer toutes ces quantités à travers le modèle quasi-harmonique Debye.

Premièrement, nous avons analysé l'effet de la température sur le volume de la cellule pour différentes valeurs de la pression, nous avons réalisé un ensemble de calculs d'énergie totale en fonction du volume de la cellule, dans l'approximation statique, et systématiquement induit dans l'équation de Birch [13] pour extraire les paramètres structuraux à une pression et une température nulle. Toutefois, nous pouvons facilement extraire les propriétés macroscopiques en fonction de la pression et de la température à partir de relations thermodynamiques standards.

On peut aussi suivre les variations de quelques paramètres thermodynamiques comme la température de Debye (θ_D), le Bulk Modulus (B) et la capacité calorifique à un volume constant (C_v) en fonction de la température et pour diverses pressions.

La figure III (18→20) montre le changement du volume de la cellule des composés NpX ($X=S, Se, Te$) en fonction de la température et de la pression. Dans cette étude, les propriétés thermiques sont analysées dans une gamme de températures de 0 à 500K, où le modèle Quasi-harmonique est valide, toutefois, l'effet de la pression étudié dans une gamme de 0 à 70 GPa, 0 à 20 GPa et 0 à 9 GPa pour respectivement, le NpS , $NpSe$ et $NpTe$.

Nous avons intentionnellement choisi ces gammes de températures pour ne pas dépasser la pression de transition ce qui induirait un changement de structure. Dans ce cas de figure, le volume cellulaire V s'accroît doucement avec une température croissante à une pression donnée, en contraste le volume V décroît fortement avec une pression décroissante à une température donnée.

Il y'a deux phénomènes qui jouent des rôles opposés, l'effet d'une température croissante sur le volume et le même que celui d'une pression décroissante. Mais, l'effet de la pression est plus important que celui de la température.

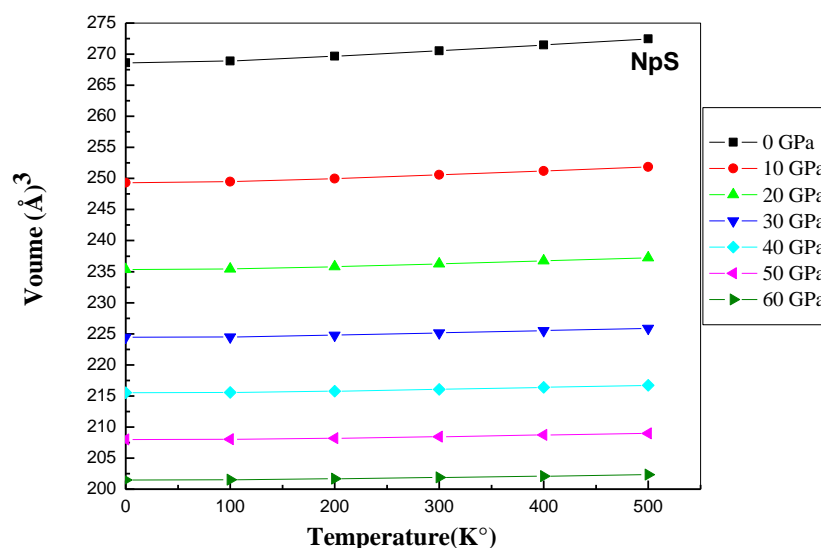


Figure (III-18): Variation du volume de cellule en fonction de la température et de la pression pour le composé NpS .

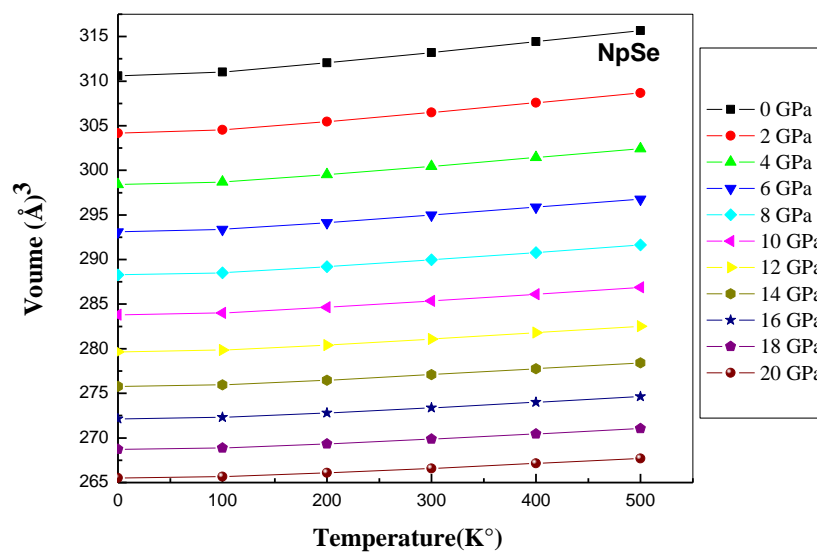


Figure (III-19): Variation du volume de cellule en fonction de la température et de la pression pour le composé NpSe.

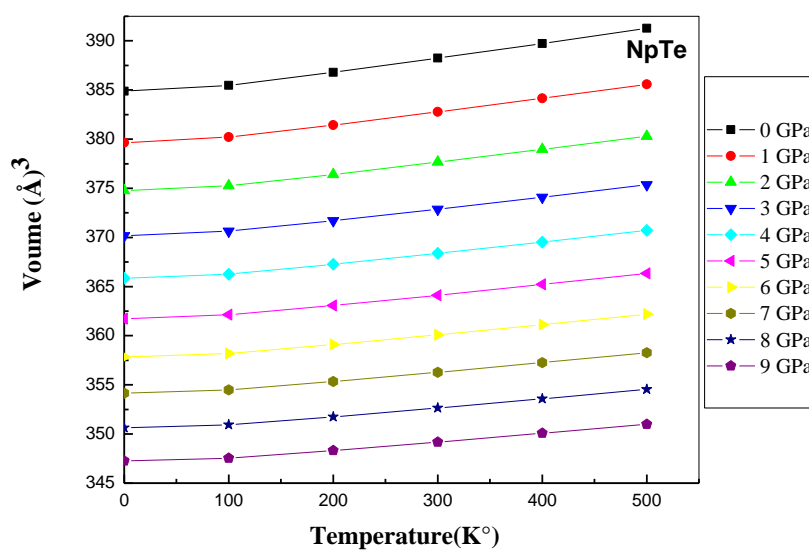


Figure (III-20): Variation du volume de cellule en fonction de la température et de la pression pour le composé NpTe.

D'un autre côté, on montre dans la Figure (21→23) , L'évolution du bulk modulus en fonction de la température pour différentes pressions. Dans une

gamme de températures de 0 à 100K, on peut voir que le bulk modulus (B) est pratiquement constant, mais à partir de 100K, on peut noter qu'il chute remarquablement avec une température croissante pour diverses pressions. Pour le composé NpS On remarque aussi que l'influence de la pression sur le bulk modulus est beaucoup plus grande que l'influence de la température. Toutefois, pour les composés NpSe et NpTe, on note un décroissement linéaire à partir de 50K, ce qui indique qu'ils sont plus compressible que le Nps qui a une plus grande valeur du bulk modulus.

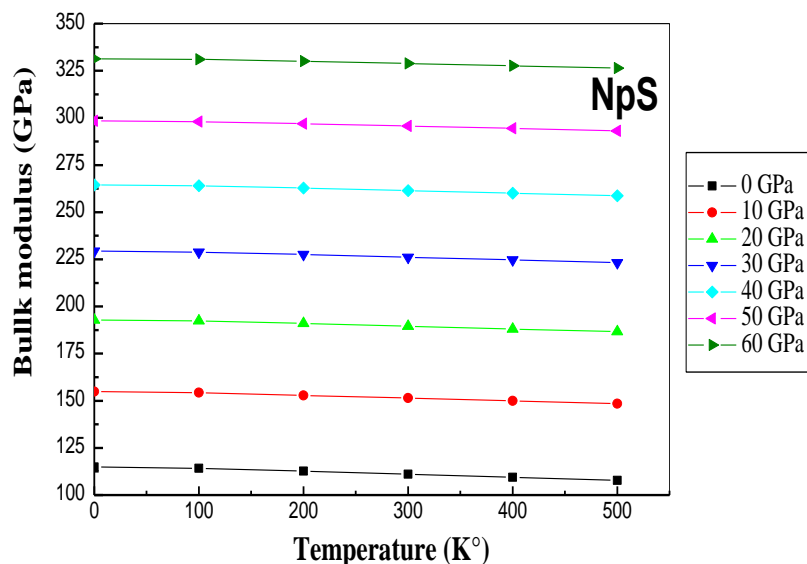


Figure (III-21): Variation du bulk modulus en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpS.

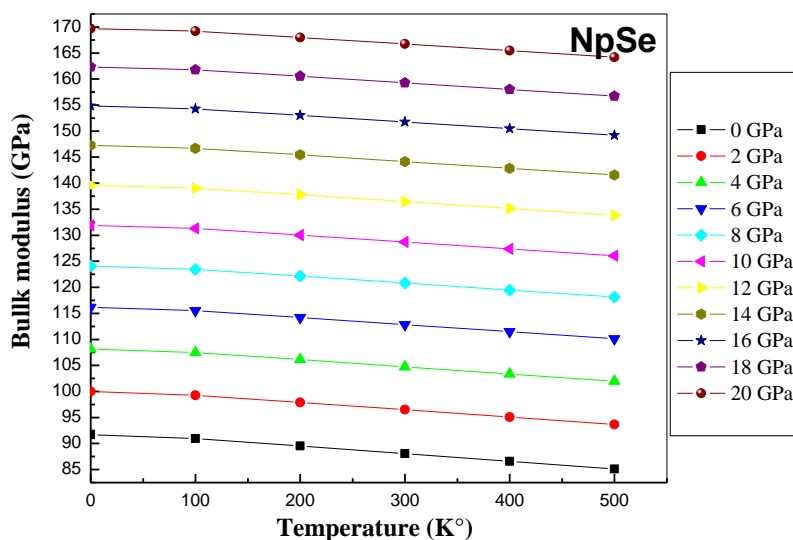


Figure (III-22): Variation du bulk modulus en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpSe.

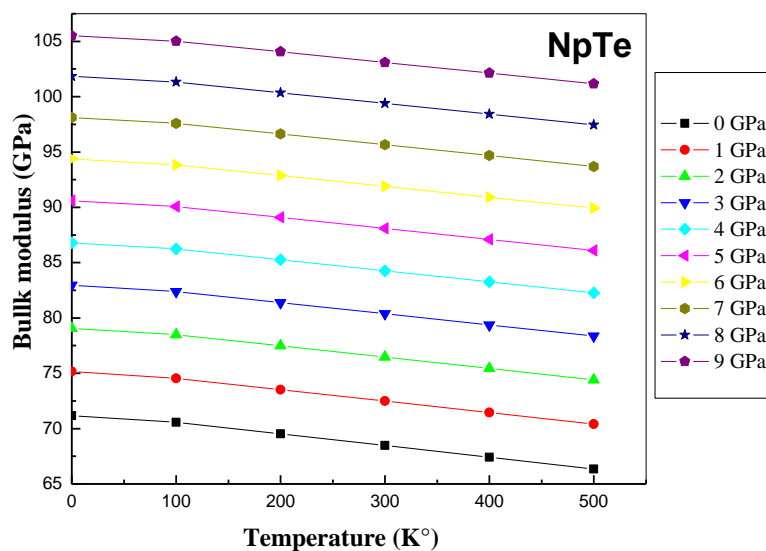


Figure (III-23): Variation du bulk modulus en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpTe.

Le volume constant de la capacité calorifique C_v du Chalcogénure de Neptunium NpX ($X=S, Se, Te$) en fonction de la température à diverses pressions

comme montré dans la [figure III \(24→26\)](#). Non seulement la capacité calorifique d'un solide reflète des données importantes sur les propriétés vibrationnelles mais aussi est nécessaire pour différentes applications.

Les courbes de la [Figure III \(24→26\)](#) montrent que la capacité thermique présente une tendance de variation similaire avec la température et la pression. Il est bien connu qu'à des températures suffisamment basses (<100 K), l'évolution de C_v suit la loi de Debye ($\approx T^3$) [46], qui est déterminée par l'excitation thermique des modes acoustiques avec longueur d'ondes longues. Cependant à des températures moyennes, la dépendance à la température est essentiellement due aux vibrations atomiques. A une haute température, au-delà de 450 K, le taux de croissance arrête d'accroître jusqu'à l'extinction et attention la limite de Dulong-Petit qui est commune à tous les solides [47], Pour tous les composés, C_v approche approximativement $48 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

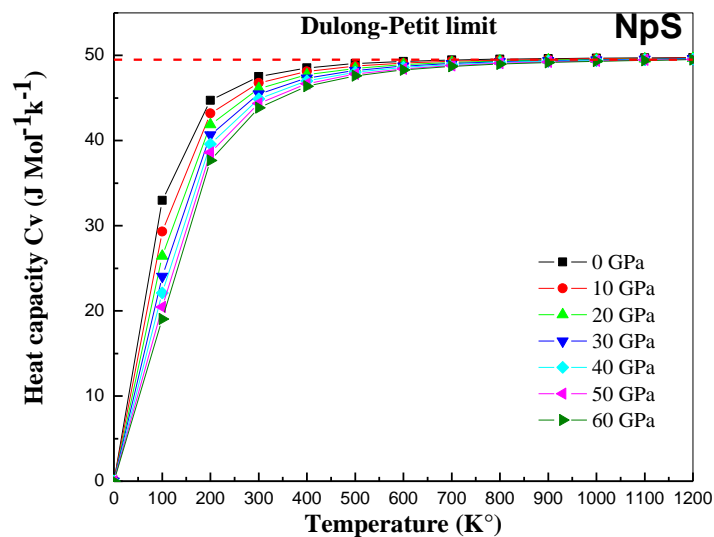


Figure (III-24): Variation de la capacité calorifique pour un volume constant C_v en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpS.

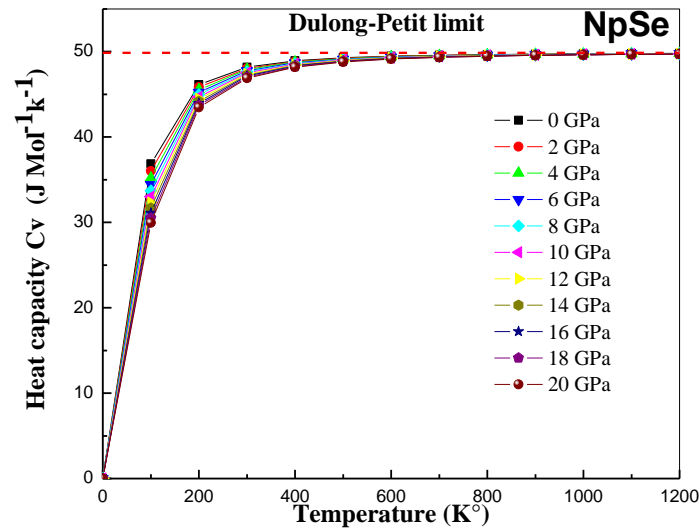


Figure (III-25) : Variation de la capacité calorifique pour un volume constant C_v en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpSe.

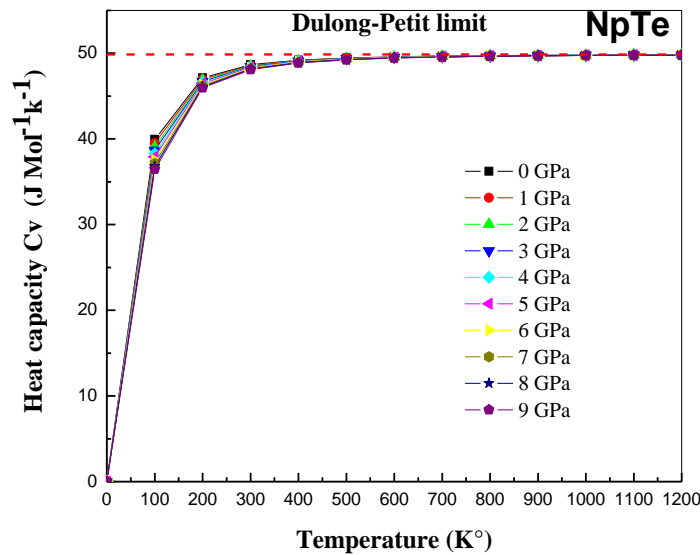


Figure (III-26): Variation de la capacité calorifique pour un volume constant C_v en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpTe.

En plus, la température de Debye (θ_D) est une donnée physique très importante pour caractériser les propriétés thermiques des solides. C'est la température, au-dessus de laquelle le cristal montre un comportement classique, due à la contribution significative du phonon à la capacité calorifique contrairement à l'effet quantique qui devient négligé. En contraste, quand la température est au-dessous de la température de Debye θ_D l'excitation des vibrations du réseau proviennent principalement des vibrations acoustiques, et l'effet de la mécanique quantique joue un rôle décisif dans le changement des propriétés thermodynamiques. La température de Debye est très liée à diverse paramètres physiques comme une température spécifique, température de fusion, constantes élastiques, et les vibrations de la maille.

La Figure III (27→29) montre l'évolution de la température de Debye en fonction de diverses pressions. On peut voir que pour une pression donnée, θ_D décrit un décroissement monotone avec l'accroissement de la température. Toutefois, elle montre une tendance croissante quand la pression s'accroît, ce qui implique que la contribution des vibrations acoustiques devient plus importante et les fréquences d'excitations augmentent avec une pression croissante. On peut voir qu'à une haute température, l'effet de la pression sur la température de Debye est faible. Les résultats calculés des valeurs de la température de Debye (θ_D) à une pression nulle, et une température nulle sont égales à 239.4K, 212.2K et 178.3K pour respectivement NpS, NpSe et NpTe, ces valeurs sont légèrement supérieures en comparaisons aux valeurs calculées à partir des constantes élastiques (voir Tableau III- 6).

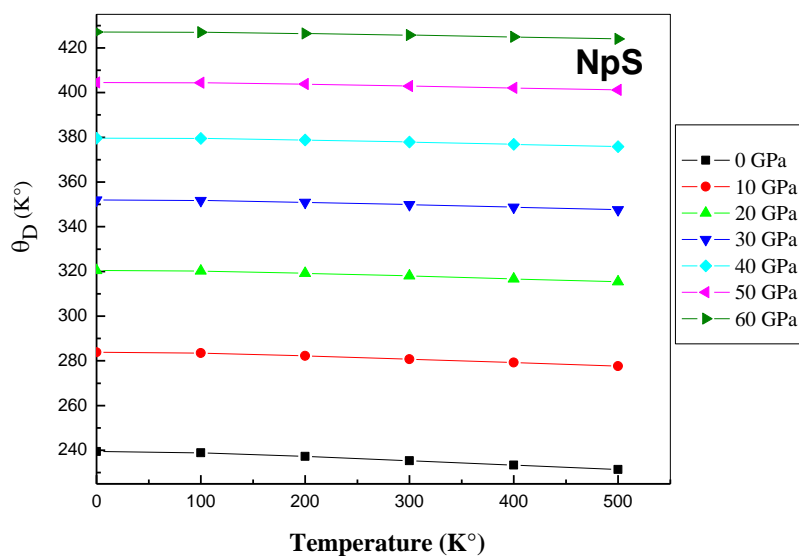


Figure (III-27): L'évolution de La température de Debye θ_D en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpS.

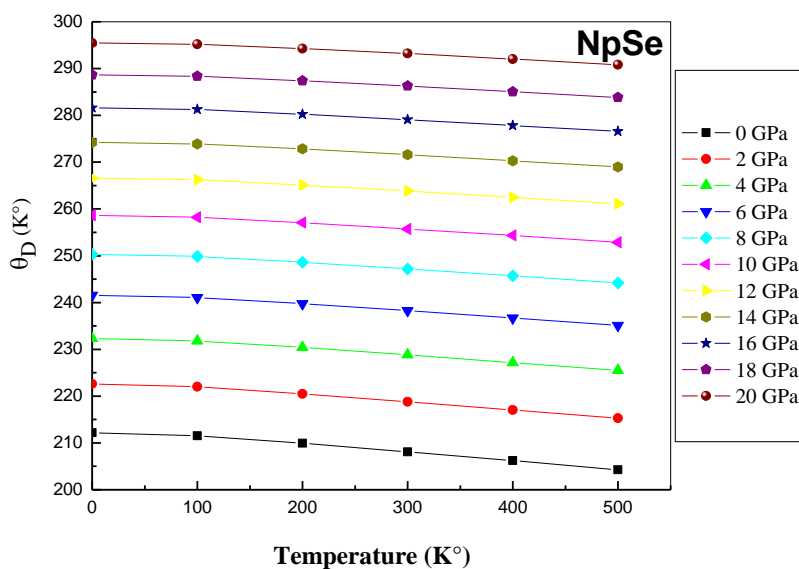


Figure (III-28): L'évolution de La température de Debye θ_D en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpSe.

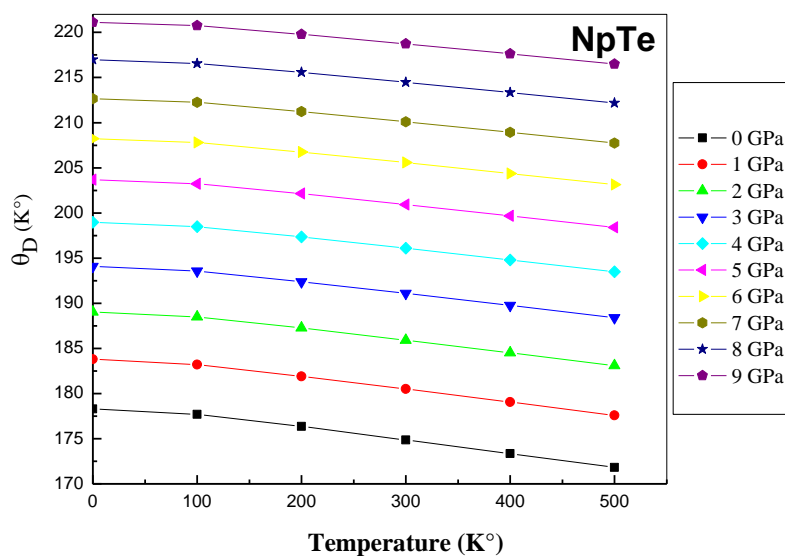


Figure (III-29): L'évolution de La température de Debye θ_D en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé NpTe.

Référence:

- [1] Ch. U. M. Trinadh, M. Rajagopalan, S. A. Natarajan, J. Alloys. Compd 274 (1998) 18
- [2] G. R. Stewart, R. G. Haire , J. C. Spirlet, J. Rebizant , J. Alloys. Compd 177(1991) 167
- [3] M. Gensini, U. Benedict and J. Rebizant, J. Alloys Compounds 201 (1993) L19
- [4] S.S. Dabos, U. Benedict, S. Heathmann, J.C. Spirlet, M. Pages, J. Less-Common Met. 160(1990) 35
- [5] Tristan Le Bihan, Stephen Heathman, Jean Rebizant, High Press. Res 15 (1997) 387
- [6] C. Abraham, U. Benedict, J. C. Spirlet, Physica B 222 (1996) 52
- [7] Devraj Singh, Pramod K. Yadawa, Saurabh K. Sahu, Cryogenics 50 (2010) 476
- [8] J. M. Fournier, E. Pleska, J. Chiapusio, J. Rossat-Mignod, J. Rebizant, J. C. Spirelt, O. Vogt, Physica B 163 (1990) 493

- [9] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470
- [10] S.Y. Savrasov, D.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 46 (1992) 12181
- [11] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 46 (1992) 12947
- [13] F. Birch, J. Geophys. Res. 83 (1978) 1257
- [14] Ulrich Benedict, J. Less-Common Met, 128 (1987) 7
- [15] Vipul Srivastava, Sankar P. Sanyal, High Press. Res 4 (2003) 477
- [16] W. Wetzling, J. Windscheif, Solid State Commun. 50 (1984) 33
- [17] N. Boukhari, B. Abidri, S. Hiadsi, D. Rached, M. Rabah, H. Rached, A. Abdellaoui, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1965
- [18] A. Abdellaoui, M. Ghaffoura, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y. Monteil, J. Alloys Compd 487 (2009) 206
- [19] B. Abidri, M. Rabah, D. Rached, H. Baltache, H. Rached, I. Merzoug, S. Djili, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1780
- [20] A. Gour, Sadhna Singh, J. Alloys Compd. 504 (2010) 427
- [21] Prafulla K. Jha, Sankar P. Sanyal, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 127
- [22] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, M.B. Klein, Phys. Rev. B 41 (1990) 10311
- [23] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493
- [24] H. Bouafia, B. Sahli, S. Hiadsi, B. Abidri, D. Rached, B. Amrani, Physica B 407 (2012) 2154
- [25] Prafulla. K. Jha, M. Aynyas, Sankar. P. Sanyal Indian J. Pure Appl. Phys. 42 (2004) 112-116
- [26] Devraj Singh, D.K. Pandey, D.K. Singh, R.R. Yadav Applied Acoustics 72 (2011) 737-741
- [27] P. Javorsky, J.P. Sanchez, F. Wastin, E. Colineau, J. Rebizant, K. Mattenberger, O. Vogt. J. Magn. Mater. 310 (2007) 1781-1783
- [28] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Willey, New York, 1972

- [29] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemine, Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, 1996
- [30] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 833
- [31] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107
- [32] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, X. Chang, Comput. Mater. Sci. 44 (2008) 774
- [33] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1
- [34] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943
- [35] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929
- [36] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J.Zaanen, Rev. B 52 (1995) R5467
- [37] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 767
- [38] N. Bettahar, D. Nasri, S. Benalia, M. Merabet, B. Abidri, N. Benkhetou, R. Khenata, D.Rached, M. Rabah, Int J Thermophys 34 (2013) 434
- [39] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345
- [40] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Computer Physics Communications 158 (2004) 57–72.
- [41] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [42] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [43] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102(1998) 1595.
- [44] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [45] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65 (1952) 349.
- [46] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 89.
- [47] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 95.

Conclusion

Dans ce travail, nous examinons l'état d'équilibre, les propriétés structurales élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés chalcogénures de Neptunium notamment NpS, NpSe, NpTe.

Cette étude a été réalisée par la méthode des orbitales muffin tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé les deux approximations LSDA et LSDA+U dans les deux structures Rock-Salt et CsCl.

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

1- Propriétés structurales :

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

2- Propriétés élastiques :

Ces trois constantes élastiques indépendantes ont été calculées, elles obéissent aux critères de stabilité mécanique nécessaires, ce qui suggère que les matériaux NpX (X=S, Se, Te) sont stables dans la phase Rock-Salt. D'autres grandeurs mécaniques notamment le facteur d'anisotropie de Zener A, le rapport de Poisson γ , le module de cisaillement G, et le module de Young Y. nous avons trouvé que les composés NpX (X=S, Se, Te) montrent un comportement ductile.

Toutefois, pour ces matériaux, les vitesses du son transversal et longitudinal ont été théoriquement déduites pour la première fois.

Les résultats obtenus devraient être utiles pour les futures études théoriques et expérimentales.

3- Propriétés électroniques :

Avec l'approche LSDA+U, nous avons étudié les propriétés électroniques de ces matériaux.

Nous avons calculé la structure de bande et densité d'état qui ont révélé la nature métallique dans la configuration spin-haut, alors qu'ils montrent un comportement semi-métallique en spin-bas. L'analyse de ces liaisons chimiques en utilisant des points de densité électronique de charge sur un plan [100] montre que ces matériaux ressemblent aux métaux.

5. Propriétés thermodynamiques :

À travers le modèle quasi-harmonique Debye, la dépendance du volume de la cellule (paramètre de maille), le module de compressibilité, des capacités calorifiques spécifiques et la température de Debye en fonction de la température et de la pression ont été étudiés.

A ce jour, il n'existe pas de données expérimentales disponibles pour les propriétés élastiques et thermodynamiques pour les matériaux étudiés ; nous attendons toujours des confirmations expérimentales.

المخلص

تم استعمال حساب المبدأ الأول المؤسس على نظرية الوظيفية و نموذج Quasi-Harmonie Debye لإتمام الدراسة النظرية للخصائص الهيكلية و التمديدية و الإلكترونية والحرارية الحركية للمواد $NpX(X=S, Se, Te)$ خلال مرحلتين: NaCl-B1 et CsCl-B2 حيث استخدمنا طريقة (FP-LMTO) تحت معايير ثابتة Perdew-Wang .

استعملنا (LSDA) و LSDA+U كمنهج من أجل إمكانية دراسة مدى التبادل و الترابط للمادة المدروسة.

تم حساب معايير التوازن ، وحدة التصلب، ضغط الانتقالية ، الثوابت المطاطية و معاييرها ذات الصلة مثل عامل poisson و وحدة Young و وحدة cisaillement و درجة حرارة Debye

توافق النتائج المتحصل عليها مع البيانات النظرية و التجريبية المتوصل إليها من قبل.

إثبات الطبيعة المطاطية لهذه المواد باستعمال القيمة المؤكدة ل B /G .

تمت معالجة القوة التنافرية ل coulomb المتمركزة في 5f-électrons بواسطة المنهج LSDA+U لحساب الخصائص الإلكترونية بشكل صحيح و دقيق

Résumé

Une étude théorique des propriétés, structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du Chalcogénure de $X=S, Se, Te$ dans les deux phases NaCl-B1 et CsCl-B2 est réalisée en utilisant le calcul du premier neptunium NpX (principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et le modèle de Quasi-Harmonie Debye. Nous avons employé la méthode du potentiel total des orbitales muffin-tin linéarisé (FP-LMTO) sous la paramétrisation de Perdew-Wang. Nous avons utilisé comme approche, les approximations (LSDA) et LSDA+U pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les paramètres d'équilibres, Bulk Modulus, la pression de transition, les constantes élastiques et leur paramètres respectifs comme le coefficient de poisson, le module de Young, le module de cisaillement et la température de Debye ont été calculés. Les résultats obtenus sont en accord avec les données théoriques et expérimentales déjà existantes. D'après la valeur critique de B/G, les composés sont dans des phases ductiles. La forte répulsion de coulomb localisée dans les 5f-électrons a été traitée avec LSDA+U pour décrire parfaitement les propriétés électroniques. Il a été examiné La dépendance à la pression et à la température du volume, du bulk modulus, des capacités calorifiques de la température de Debye en utilisant le modèle quasi-harmonique Debye, de manière systématique dans des pressions variés et pour des températures comprises entre 0K et 500K

Abstract

Theoretical study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of neptunium chalcogenides NpX ($X=S, Se, Te$) in NaCl-B1 and CsCl-B2 phases are investigated using the first principles calculations based on the density functional theory and the Quasi-Harmonic Debye model. We employed the full-potential linearized muffin tin orbital method (FP-LMTO) with in perdew-wang parameterization. We used the local spin density approximation (LSDA) and (LSDA+U) approaches for the exchange-correlation potential. The equilibrium lattice parameter, bulk modulus, transition pressure, elastic constants and their related parameters such as poisson's ratio, young modulus, shear modulus and Debye temperature were calculated. The results obtained are in good agreement with available experimental and theoretical data. According to the critical value of B/G, the compounds are in a ductile phases. The strong one site coulomb repulsion among the localized 5f-electrons of Np actinide element was treated with LSDA+U to describe perfectly the electronic properties. The temperature and pressure dependence of cell volume, bulk modulus, heat capacity and Debye temperature are examined through the Quasi-Harmonic Debye model, systematically in various pressures and at temperature ranging from 0K to 500 K.