



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de physique

Mémoire

Présenté par

Oumeri Houcine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Physique des Matériaux

Sujet :

**Etude des Propriétés Structurales et Electroniques et
thermodynamique du Composés LuHf par méthode
FP-LMTO**

Soutenu le 27 Juin 2018

Devant le jury :

Mr L.Abdelkrim	M.C.B	Président	U. Tiaret
Mr L. Halis	M.A.A	Examineur	U. Tiaret
Mr A.Aze Eddine	M.C.B	Directeur de mémoire	U. Tiaret

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

El Hamdou li ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant la quête de la science.

*J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur **ADJADJ Aze Eddine** pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de ce mémoire. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et la liberté de travail qu'il m'a laissé prendre durant mon séjour. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées depuis que j'ai entamé avec lui ce mémoire.*

*Je remercie vivement à monsieur **LARABI Abdelkarim**, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.*

*Je remercie également monsieur **L. Hallis**, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.*

Je remercie également tous les enseignants qui m'ont suivi durant ma formation.

*Merci à **mes chers parents**, à qui je dois tout et sans qui je ne serais rien, qui m'ont permis de faire ces études et laissé le choix dans mes décisions. Merci à **toute ma famille** pour l'amour qu'ils me portent et pour leur affection que Dieu les garde et les protège.*

*Sans oublier **mes collègues** dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.*

A tous un grand merci.

Table des matières

Table des matières

Introduction Générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralité sur le composé Lu-Hf

Introduction :.....	05
I. Le Lutétium :.....	05
I.1.Définition :.....	05
I.2. Découverte :.....	06
I.3.Caractéristiques :.....	07
I.3.1 Propriétés physiques :.....	07
I.3.2.Propriétés chimiques et composés :.....	08
I.3.3 propriétés atomique :.....	08
I.4 Isotopes :.....	08
I.5 Abondance naturelle et production :.....	09
I.6.Utilisations :.....	09
II. Le Hafnium :.....	10
II.1. Introduction :.....	10
II.2.Définition :.....	10
II.3.Historique :.....	11
II.4.Caractéristiques notables :.....	11
II.4.1. Caractéristiques physiques :.....	11
II.4.2.Caractéristiques mécaniques :.....	11
II.5.Isotopes :.....	12
II.6.Utilisations :.....	12
Référence :.....	14

Chapitre II : La méthode de calcul FP-LMTO

I. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. Introduction :	17
I.2. Equation de Schrödinger d'un cristal :	17
I.3. L'approximation de Born – Oppenheimer :	18
I.4. L'approximation de Hartree-Fock :	19
I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :	20
I.6. L'Approximation de la Densité locale (LDA) :	22
I.7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	23
I.8. Solution de l'équation de Kohn et Sham :	23

II. La méthode FP-LMTO :

II.1 Introduction :	26
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :	26
II.3. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO) :	27
II.3.1. Le principe de la méthode FP-LMTO :	27
II.3.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :	27
II.3.3. Instruction de base :	28
II.3.4. Fonction de base :	28
II.3.5. Sphères muffin-tin :	29
II.3.6. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :	30
II.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :	32
II.4.1. Propriétés de base :	32
II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :	33
II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :	35
II.5. Augmentation dans la méthode :	36
II.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien :	37
II.7. La contribution d'échange et de corrélation :	37
II.8. Les fonctions d'ondes :	38
II.9. Calcul de la densité de charge :	38
III. Les avantages et inconvénients de la méthode LMTO :	39
III.1. Les avantages de la méthode LMTO :	39

III.2. Les inconvénients de la méthode LMTO :	39
Référence :	41

Chapitre III : Résultats et Discussion

1. Introduction :	43
2. Détail de calcul :	43
3. Propriétés Structurales du composé LuHf :	43
3.1. Description des phases étudiées :	44
a) Structure NaCl-B ₁ :	44
b) structure CsCl-B ₂ :	45
c) Structure ZB-B ₃ :	45
3.2. Etude structurale de composé linéaire Lu Hf :	46
a) Structure B ₁ , B ₂ et B ₃ LDA+LSDA :	46
3.3. Etat d'équilibre :	46
a) Structure B ₂ LDA et LSDA :	46
3.4. Propriétés électroniques :	47
4. Propriété thermodynamiques :	48
5.1 : L'étude des propriétés thermique des composés LuHf sous haute température et haute pression :	49
5.2. Le volume (V) :	49
5.3. Le module de compressibilité (B) :	50
5.4. Capacité calorifique :	50
5.5. Dilatation thermique :	51
5.6 : Température de debye :	52
Référence :	54
Conclusion :	57

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Les terres rares	05
Figure 2 : Lutécium sublimé dendritiques et cube de 1 cm^3	06

Figure 3 : Structure cristalline du lutécium $a=351,6$ pm, $c=557,3$ pm.....	07
Figure 4 : Barre de hafnium cristallisée	10
Figure 5 : Hafnium, soudé par faisceau d'électrons (à droite). D'un cm de au premier plan.....	13
Figure 6 : Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.....	25
Figure 7 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»	27
Figure 8 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	34
Figure 9 : Composé Lu Hf dans la structure NaCl-B ₁	44
Figure 10 : Visualisation de Lu Hf CsCl-B ₂	45
Figure 11 : Visualisation de Lu Hf dans la structure ZB-B ₃	45
Figure 12 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la LuHf dans la phase B ₁ , B ₂ et B ₃ en utilisant l'approximation de la LDA +LSDA.	46
Figure 13 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la LuHf dans la phase B ₂ en utilisant l'approximation de la LDA +LSDA.	46
Figure 14 : Structure de bande de LuHf obtenue par l'approximation de la LSDA dans (B ₂).....	48
Figure 15 : Variation du volume avec la pression et la température pour LuHf est le volume.....	48
Figure 16 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour LuHf	50
Figure 17 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour LuHf.....	51
Figure 18 : Variation du coefficient de la dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pression.....	52
Figure 19 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différent pression pour LuHf.....	53

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Le paramètre du réseau d'équilibre. Le module de compressibilité B et sa dérivé B' de la LuHf dans la phase B₂ dans l'approximation de la LDA +LSDA.....43

Nomenclatures

Abréviations fréquemment utilisées :

Lu	Le Lutétium.
Hf	L'Hafnium.
NaCl	Structure B1(Le chlorure de sodium).
CsCl	Structure B2(Le Chlorure de césium).
ZnB	Structure B3(Le zinc blanc).
DFT	La théorie de la fonctionnelle de densité.
LDA	Approximation de la densité locale.
LSDA	L'Approximation de la Densité de Spin Locale.
GGA	L'Approximation du Gradient Généralisé.
LMTO	La méthode linéaire des orbitales muffin-tin.
FP-LMTO	La méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec potentiel.
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
LMTOs	Transformée de Fourier de la Pseudo.

Introduction Générale

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 de domaines.

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques [1], ils mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses [2], et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique.[3]

Nous avons utilisés la méthode de calcul à savoir la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO), elle est basés sur 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 de la densité locale(LSDA). [4]

L'utilisation de cette méthode nous permet de déterminer les propriétés structurales (paramètres de maille, module de compressibilité et sa dérivé), électronique(structure de bandes),élastique (constantes élastiques) et thermodynamique (capacité calorifique, dilatation thermique et température de Debye) de matériau LuHf, et de vérifier l'efficacité et la précision des méthodes employées en comparant nos résultats aux donnée expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

La présent mémoire est organisé comme suit :

➤ Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés physique de composés LuHf et leurs applications.

➤ Le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle da la théorie (DFT)[5] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci . Cette densité peut être obtenue par la résolution de l'équation de Kohn et Sham [6], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dite LDA [7] ou LSDA .

Introduction Générale

➤ Le chapitre trois présente les propriétés élastiques, électronique, structurale et thermodynamique.

Dans la première partie nous présentons les formules relatives aux constantes élastiques de tous les groupes ponctuels ainsi que les modules de rigidité.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

Introduction Générale

Référence :

- [1] A.ROUABHIA, Thèse de Magister « Etude ab-initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3Mc ($M=Zn, Al, Ga, \text{ et } Sn$) » .Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf,(2010).
- [2] V.G Dmitriev, G . G Gurzadyhan , and D. N , Nikogosyan. [Handbook of Nonlinear Optical crystal]Springer, New yourk , (1999)
- [3] R.Castagnou . M.Devalse.Bull .soc .Trav.Pharm. Bordeaux.84.67(1946)
- [4] P.Hohenberg and W.Khon, Rev .B 136 (1964) 864
- [5] D .N.Nikogosyan. « Nonlinear Optical Criystals :A Complete Survey ». Springer Science+Bustiness Media. Inc
- [6] W.Kohn and K.J.Sham .Phys . Rev 140 (4A) 1133 (1965)
- [7] Francois Bottin ,et Gilles Zerah , Parallelisation d'un code de calcul de structure électronique.26 janvier 2007.

Chapitre I :

Généralité sur le composé Lu-Hf

Introduction :

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium²¹Sc, l'yttrium³⁹Y, et les quinze lanthanides. Ces métaux sont, contrairement à ce que suggère leur appellation, assez répandus dans l'écorce terrestre, à l'égal de certains métaux usuels. L'abondance du cérium est d'environ 48ppm [1], par contre celle du thulium et du lutécium n'est que de 0.5 ppm. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles.

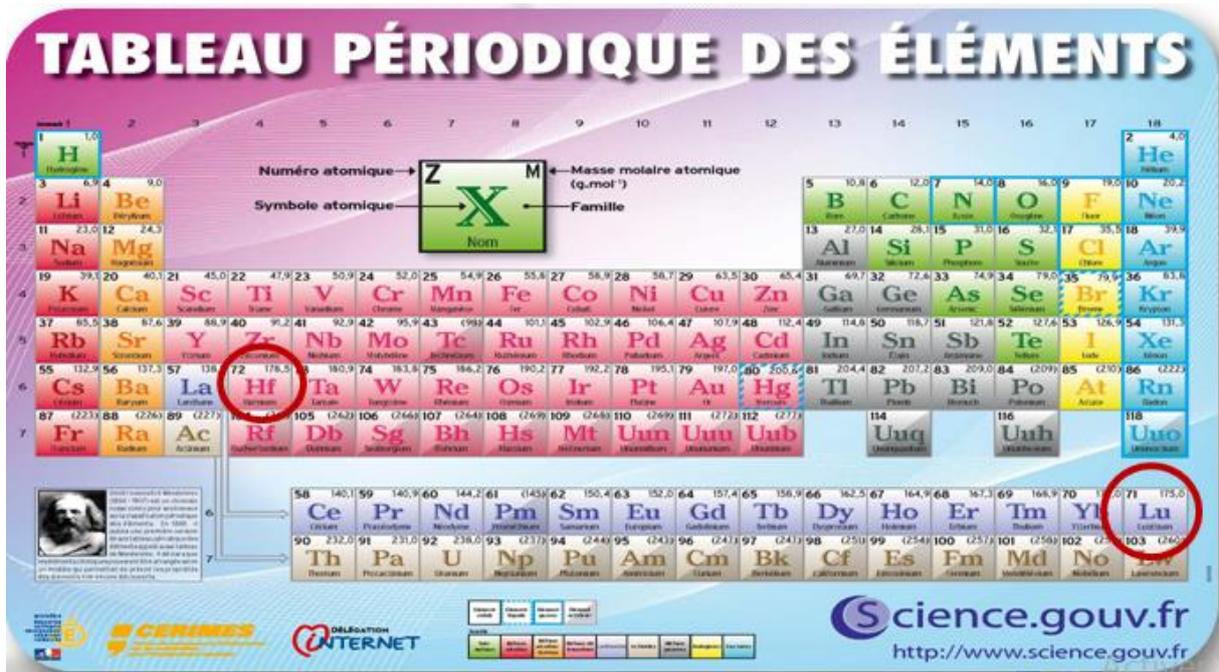


Figure 1 : Les terres rares [2].

I. Le lutécium :

I.1.Définition :

Le lutécium est un élément chimique de symbole Lu et de numéro atomique 71. C'est le dernier élément de la série des lanthanides et il est compté parmi les terres rares. Le lutécium est un métal gris argenté, mou et ductile. Ses applications sont limitées en raison de sa rareté et de son prix élevé. La production de cet élément demande en effet de le séparer des autres terres rares avec les quelles il est toujours présent [3].



Figure 2 : Lutécium sublimé dendritiques et cube de 1 cm^3 [3].

I.2. Découverte :

Le lutécium a été découvert presque simultanément et indépendamment par trois chimistes en 1907. C'est l'avant-dernier des lanthanides à avoir été décrit, car seul le prométhium, radioactif et instable, était encore inconnu. Le Français Georges Urbain, l'Autrichien Carl Auer von welsbach et l'Américain Charles James (en) étudiaient tous trois l'ytterbine découverte en 1878 par Jean Charles Galissard de Marignac et supposée composée d'oxyde d'ytterbium pur [4].

Le 4 novembre 1907, Urbain présente à l'Académie des Sciences de Paris que ses recherches montrent que l'ytterbine de Marignac est en réalité constituée de deux éléments distincts. Il propose de les nommer néo-ytterbium, « afin d'éviter les confusions avec l'ancien élément de Marignac », et lutécium, « dérivé de l'ancien nom de paris » [4] Un peu plus tard, le 19 décembre 1907, von Welsbach annonce que ses travaux menés de puis 1905 de cristallisation fractionnée des sels d'ytterbium montrent des spectres prouvant l'existence de deux éléments distincts. Il recommande les noms cassiopeium (Cp, d'après la constellation Cassiopee, correspondant au lutécium) et aldebaranium (De, d'après l'étoile Aldébaran, en remplacement de l'ytterbium) [5]. Parallèlement, à l'Université du New Hampshire, Charles James avait pu isoler des quantités importantes du compagnon de l'ytterbium durant l'été

1907, Apprenant l'annonce, parmi les trois scientifiques, il était probablement celui dont les recherches étaient les plus avancées [6].

Durant les années qui suivirent, Urbain et von Welsbach se disputèrent la paternité de la découverte dans un conflit exacerbé par les tensions politiques entre la France et l'Autriche-Hongrie. En 1909, la commission Internationale des Poids atomiques donna finalement la préséance au lutécium de Georges Urbain (ré orthographié lutétium), tout en conservant le nom ytterbium pour le second élément. Jusqu'aux années 1950, de nombreux chimistes de langue allemande continuèrent néanmoins à user du terme cassiopeium [6].

I.3.Caractéristiques :

I.3.1. Propriétés physiques :

Le phénomène de contraction des lanthanides fait du lutécium l'élément le plus petit de la série (rayon atomique de 175 pm), alors qu'il possède le numéro atomique le plus haut, En conséquence, il montre également la densité(9.84 g/cm³),le point de fusion (1663°C) et le élevés de tous les lanthanides[7].

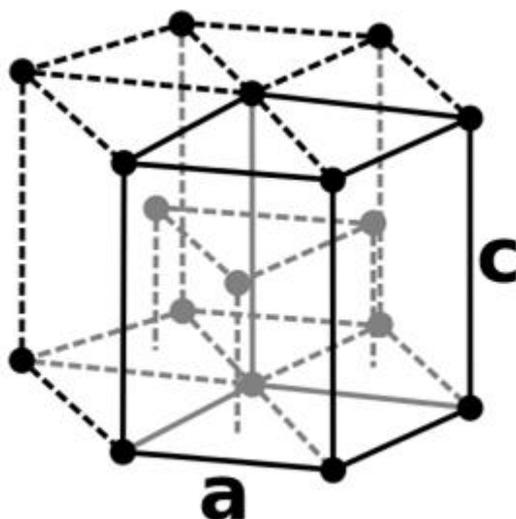


Figure 3 : Structure cristalline du lutécium $a=351,6$ pm, $c=557,3$ pm [8].

Les propriétés physiques et structurales du lutécium montrent de nombreuses similarités avec les métaux de transition, en particulier avec le scandium et l'yttrium. En dépit de ces considérations, le lanthane a long temps été placé sous l'yttrium dans les tableaux périodiques en tant que premier élément du bloc d, alors que le lutécium était indiqué comme dernier élément du bloc f, Ceci est dû en partie à des erreurs d'appréciation de la configuration

électronique de ces éléments, Des études spectroscopiques plus récentes ont montré que les 71 électrons du lutécium sont arrangés selon la configuration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$. Lorsqu'il entre dans une réaction chimique, l'atome perd les trois électrons des orbitales s et d, ce qui est inhabituel car les réactions de la plupart des autres lanthanides impliquent les électrons de l'orbitale f. Il est donc à présent communément admis de commencer le bloc d avec le lutécium et non plus le lanthane [9].

I.3.2. Propriétés chimiques et composés :

Le lutécium réagit avec la plupart des non-métaux, en particulier à des températures élevées. Il réagit lentement avec l'oxygène dans des conditions normales et plus rapidement en présence d'humidité, et brûle facilement à partir de 150°C pour former des oxydes. Le métal se dissout facilement dans les acides faibles pour former des solutions incolores contenant des ions trivalents.

Les composés de lutécium contiennent toujours l'élément à l'état d'oxydation +3. Les solutions aqueuses de la plupart des sels de lutécium sont incolores et forment des solides cristallins blancs après dessiccation, à l'exception notable de l'iodure. Les sels solubles, tels que le nitrate, le sulfate ou l'acétate forment des hydrates lors de la cristallisation. L'oxyde, l'hydroxyde, le fluorure, le carbonate, le phosphate et l'oxalate sont insolubles dans l'eau [10].

I.3.3 propriétés atomique :

- Symbole : Lu
- Numéro atomique : 71.
- Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 18, 32.
- Masse atomique : 174,967 uma.
- Point de fusion : 1.663 °C.
- Point d'ébullition : 3.402 °C

I.4. Isotopes :

Le lutécium est présent sur terre sous forme de deux isotopes : ^{175}Lu et ^{176}Lu .

- Le premier est réputé stable et constitue 97.4% de l'abondance naturelle de l'élément.
- Le second est un radionucléide primordial dont la demi-vie excède l'âge de l'univers 3.78×10^{10} ans, 32 radio-isotopes synthétiques ont été caractérisés.

I.5. Abondance naturelle et production :

Le lutécium est, avec le thulium, le plus rare des lanthanides. Présent à hauteur de 0.5 ppm dans la croûte terrestre, il est néanmoins bien plus courant que certains métaux comme l'argent, le mercure ou le bismuth[11], On trouve le lutécium avec la plupart des autres terres rares, mais jamais pur, et il est d'ailleurs difficile à séparer des autres éléments. Le principal minerai commercial du lutécium est la monazite, de formule grossière (Ce, La, Th) PO₄, qui contient 0.003% de lutécium. Les mines principales se trouvent en République populaire de Chine, aux États-Unis, au Brésil, en Inde, au Sri Lanka et en Australie. La production mondiale de lutécium est de l'ordre de 10 tonnes. Le lutécium pur n'a été isolé que récemment et reste très difficile à obtenir : c'est l'une des terres rares les plus chères.

I.6. Utilisations :

Elles sont très limitées, notamment du fait de son prix par rapport à d'autres lanthanides. Le lutécium peut être utilisé comme catalyseur lors du craquage, de l'hydrogénation et de la polymérisation.

L'isotope ¹⁷⁷Lu de période 6,7 jours est obtenu par activation neutronique de ¹⁷⁶Lu. C'est un émetteur de rayonnement β^- utilisé en médecine nucléaire pour le traitement de certaines tumeurs neuroendocrines. Il est produit à l'institut Laue-Langevin pour une société privée [12].

II. Le Hafnium :

II.1. Introduction :

Un métal de transition, ou élément de transition, est, selon la définition de l'IUPAC, « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète ». Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes lorsqu'ils sont finement divisés [14].

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états « d ». Ils se décomposent en trois séries 3d, 4 d, 5d.

- Série 1 : Sc. Ti. V. Cr. Mn. Fe. Co. Ni .Cu. Zn.
- Série 2 : Y. Zr. Nb. Mo. Tc. Ru. RH. Pd. AG. Cd.
- Série 3 : Lu. Hf .Ta .W .Re .OS .Ir .Pt .Au .Hg.

II.2.Définition :

Le hafnium est l'élément chimique de numéro atomique 72, de symbole Hf, le hafnium ressemble chimiquement au zirconium, et on le trouve dans tous les minerais de zirconium, le corps simple hafnium est un métal de transition tétravalent d'un aspect gris argenté.

On l'utilise dans les alliages de tungstène pour la confection de filaments et d'électrodes, et comme absorbeur de neutrons dans les barres (ou croix) de contrôle de la réactivité nucléaire. L'abondance du hafnium dans la croûte terrestre est de 5,8 ppm.

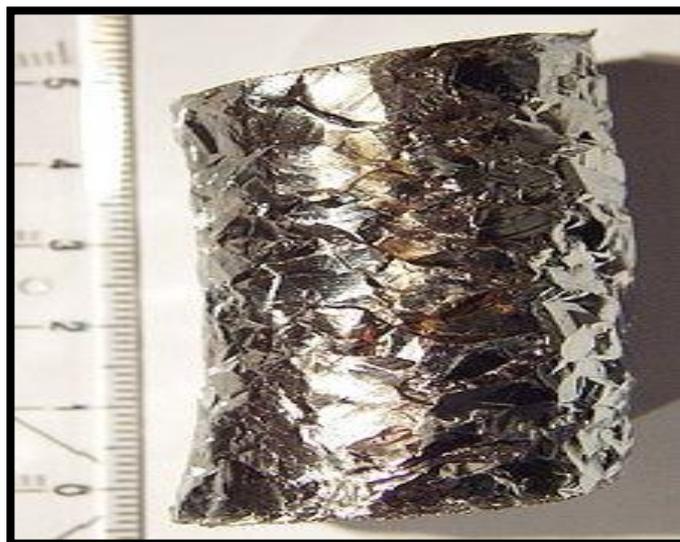


Figure 4 : Barre de hafnium cristallisée [15].

II.3.Historique :

Le hafnium, d'après le toponyme Hafnia, non latin de Copenhague, a été découvert par Dirk Coster et George von Hevesy en 1923 à Copenhague, Danemark .peu après on prévit que le nouvel élément devait être associé au zirconium en utilisant la théorie de Bohr. Il fut finalement découvert dans du zirconium par spectroscopie aux rayons en Norvège.

II.4.Caractéristiques notables :

Le hafnium résiste à la corrosion dans l'air et dans l'eau du fait de la formation d'un film d'oxyde, bien que l'hafnium en poudre se consume dans l'air. Il n'est pas affecté par les alcalins ou les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, comme le titane et le zirconium, les deux autres éléments stables du groupe IVB de la classification périodique, il présente cristallines allotropiques : hexagonale compacte à température ambiante (phase α), et cubique centrée à haute température (phase β), leur température de transition se situe aux alentours de 1750°C.

Comme la plupart des métaux rares, le hafnium est une ressource non renouvelable, la quasi-totalité de la ressource vient de l'épuration du zirconium.

II.4.1. Caractéristiques physiques :

- Rayon atomique : 0,167 nm
- Rayon ionique : 0,081 nm
- Coefficient de dilatation thermique entre 0 et 100°C=6,0× 10⁻⁶/K

II.4.2.Caractéristiques mécaniques :

❖ A 20°C :

- Dureté Brinell= 1400 à 1600 MPa
- Résistance à la traction =350 à 500 MPa
- Limite élastique à 0,2%=150 à500 MPa
- Allongement = 30% à 40%
- Module d'élasticité = 140 000 MPa
- Résilience =6 à7 kg/cm²

❖ A 320 °C :

- Résistance à la traction =280 MPa
- Limite élastique à 0,2% =150 MPa
- Allongement =45 %
- Module d'élasticité = 100 000 MPa
- Résilience =11 kg/cm²

II.5.Isotopes :

Le hafnium possède 36 isotopes connus , de nombre de masse variant entre 133 et 188, ainsi que 27 isomères nucléaires , Parmi ces isotope , cinq sont stables , ^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf et ^{180}Hf et avec ^{174}Hf ,un radio isotope à vie longue (demi-vie de 2×10^{15} années plus de 100 000 fois l'âge de l'univers), représentent la totalité du hafnium naturel , dans des proportions variant de 0,16% (^{174}Hf) à 35% (^{180}Hf). Comme tous les éléments plus lourds que le zirconium, l'hafnium est théoriquement instable, et tous ses isotopes actuellement reconnus comme stables sont soupçonnés d'être faiblement radioactifs, se désintégrant par émission α en isotopes de l'ytterbium correspondants. On attribue au hafnium une masse atomique standard de 178,49 uma [2].

II.6.Utilisations :

- Utilisation pour contrôler la recristallisation des filaments de tungstène des lampes à incandescence classique.
- Dans les alliages dz fer, tantale, titane.
- En microélectronique, le dioxyde de hafnium est utilisé comme diélectrique High-k en remplacement du dioxyde de silicium, notamment pour les grilles des transistors MOSFET. Il est par exemple usilté chez Intel depuis sa microarchitecture Coré [16-17]
- Anode dans les torches de découpage des métaux au plasma
- Métal utilisé par des métallos cènes destinés à la polymérisation des oléfines L'isomère $^{178m2}\text{Hf}$ serait susceptible de libérer son énergie d'excitation sous l'effet d'une stimulation extérieure aux rayons X, phénomène connu comme « émission gamma induite » dont la réalité physique demeure à ce jour encore largement débattue.



Figure 5 : Hafnium, soudé par faisceau d'électrons (à droite). [18].

Référence :

- [1] Concepción Pascales, Patrick Maestro, Pierre-Charles Porcher, Regino Saez Puche , «Lanthane et lanthanides :2.Etat naturel » [archive],sur l'Encyclopaedia Universalis (consulté le16 mars 2015) .
- [2] <https://www.google.fr/search?q=tableau+p%C3%A9riodique&biw=1366&bih=659&tbn=isch&imgil=VmM2>.
- [3] <https://www.futura-sciences/chimie-lutécium-15314/>.
- [4] Georges Urbain, «Un nouvel élément, le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac »,dans Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences,t.144,1908,p.759-762,disponible[archive] sur Gallica.
- [5] Carl Auer von Welsbach , « Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elément »,Monatshefte fur Chemie,vol,29,1908,p.181-225.
- [6] Per Enghag , Encyclopedia of the, John Wiley & Sons, 2008,1309 p.(lire en ligne[archive].
- [7]William M, Haynes ,CRC Handbook of Chemistry and Physics, boca Raton , CRC Press/Taylor and Francis, 9 juin 2015,96^e éd .,2677 p.(ISBN9781482260977 ,présentation en ligne [archive].
- [8] Lin-gun Liu, « Lutetium : high pressure polymorph and compression »,Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.36 n° 1,1975, p,31-35 (DOI 10.1016/0022-3697(75)90127-4).
- [9] Pieter Thyssen et Koen Binnemans, « Accommodation of the Rare Earths in the Periodic Table »,dans Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,vol.41, Elsevier,2010,,560 p.(lire en ligne [archive]).
- [10] Pradyot Patnaik, Handbook of Inorganic Chemicals , Mc Graw-Hill,2003,1086 p.(résumé [archive]).
- [11] John Emsley, Nature's building blocs ;anA-Z guide to the éléments ,Oxford University Press, 2001, 240-242 p. (ISBN 0198503415).
- [12] le figaro.fr du 4février 2016 , Succès d'une approche innovante contre un cancer de l'intestin . [archive].
- [13] Définitions lexicographiques [archive] et étymologiques [archive] de « Lutécium » du Trésor de la langue française informatisé ,sur le site du Centre national de ressources textuelles et lexicaes.
- [14] (en) « transition élément [archive] »,IUPAC ,Compendium of Chemical Terminology (« Gold Book »),2^e éd .(1997).Version corrigée en ligne (2006).

[15] https://www.google.fr/search?q=image+Hafnium&biw=1366&bih=659&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahukewj7-p6i-KDSAhXHvRoKHUWDCrAQ_AUIBygC.

[16] Voir l'article sur les avancées technologique appliquées aux CPU :[1] [archive].

[17] <https://www.intel.com/technology/45nm/>[archive].

[18] https://www.google.fr/?gws_rd=ssl#q=image+Hafnium.

Chapitre II:

La méthode de calcul

FP-LMTO

I. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

I.1. Introduction :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

I.2. Equation de Schrödinger d'un cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (1.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal. H est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \dots\dots\dots (1.2)$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$ et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \text{ (Est l'énergie cinétique des électrons)} \dots\dots\dots (1.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \text{ (Est l'énergie cinétique des noyaux)} \dots\dots\dots (1.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (Intéraction répulsive (électron- électron))} \dots\dots (1.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \text{ (Intéraction répulsive (noyaux-noyaux)} \dots (1.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \text{ (Intéraction attractive (noyaux- noyaux)} \dots\dots\dots (1.7)$$

Avec :

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger (1.1) contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} [01]. Il est plus évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

I. 3. L'approximation de Born – Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [02], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux - noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \dots\dots\dots(1.8)$$

$$\text{tel que : } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots(1.9)$$

H_e est l'Hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots\dots\dots(1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \dots\dots\dots(1.11)$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position \mathbf{R} . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{el}} + V_{\text{N-N}} \dots \dots \dots (1.12)$$

La nouvelle équation (1.10) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

I. 4. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [03]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \dots \dots \dots (1.13)$$

$$\text{Avec : } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \dots \dots \dots (1.14)$$

Tel que : $U_i(\mathbf{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\mathbf{R}_k^0 = est la position fixe des noyaux (k).

$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ est la champ effectif de Hartree. L'équation (1.14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (1.15)$$

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots \dots \mathbf{r}_n) = \Phi_1(\mathbf{r}_1)\Phi_2(\mathbf{r}_2)\Phi_3(\mathbf{r}_3) \dots \dots \Phi_n(\mathbf{r}_n) \dots \dots \dots (1.16)$$

$$E = E_e - E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \dots \dots \dots (1.17)$$

$$\text{Avec : } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \dots \dots \dots (1.18)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots \dots \dots (1.19)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots \dots \dots (1.20)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [04], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [04] .

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (1.21)$$

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

Le système d'équations (1.20) se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles.

I. 5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

En 1920, Thomas et fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [05], [06]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [01].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [01]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarise dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(r)$.

$$E = E(\rho) \dots \dots \dots (1.22)$$

$$\begin{aligned} E_{V_{\text{ext}}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \dots\dots\dots (1.23)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système .Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \dots\dots\dots (1.24)$$

Reste à détermine $F_{HK}[\rho]$.Formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.25)$$

Ou : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons- électrons. Comme les expressions de T et de V_{ee} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [07] ont proposé les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.26) \end{aligned}$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$V_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree- Fock.

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \\ &= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.27) \end{aligned}$$

$V_H[\rho(r)]$ est la composante de Hartree de l'énergie.

$V_x[\rho(r)]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

$$\begin{aligned} \text{Donc :} F_{HK}[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.28) \end{aligned}$$

$$\text{Tel que : } E_{XC}[\rho(r)] = V_x[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.29)$$

Ou on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \dots\dots\dots (1.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H .

On en déduit les équations de Kohn et Sham [07] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.31)$$

$$\text{Tel que : } V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.32)$$

Ou la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.33)$$

Ou :

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.
- $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0|r-r'|} dr'$ (est le potentiel de Hartree des électrons)..... (1.34)
- $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ (est le potentiel d'échange et de corrélation)..... (1.35)

L'équation (1.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

I.6. L'Approximation de la Densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [08], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (1.36)$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots\dots\dots (1.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \dots\dots\dots (1.38)$$

I.7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (1.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ces collaborateurs [09,10].

I.8. Solution de l'équation de Kohn et Sham :

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp} \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.40)$$

Tel que $H_{sp} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$ est l'Hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule (single particule).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.41)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes de temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul scf, si elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira.

Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de (FP-(L) APW+lo) (full Potential -(Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals) qu'on va voir en détail dans le chapitre qui suit.

Dans la méthode (FP-(L) APW+lo) les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\Phi_i(r) = \sum C_{ia} \Phi_a(r) \dots\dots\dots (1.42)$$

Où $\Phi_a(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ia} sont les coefficients de l'expansion (ou de développement).

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients C_{ia} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière

itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (1.1) [11]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \dots\dots\dots (1.43)$$

(Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.42).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \dots\dots\dots (1.44)$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération (i) et le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

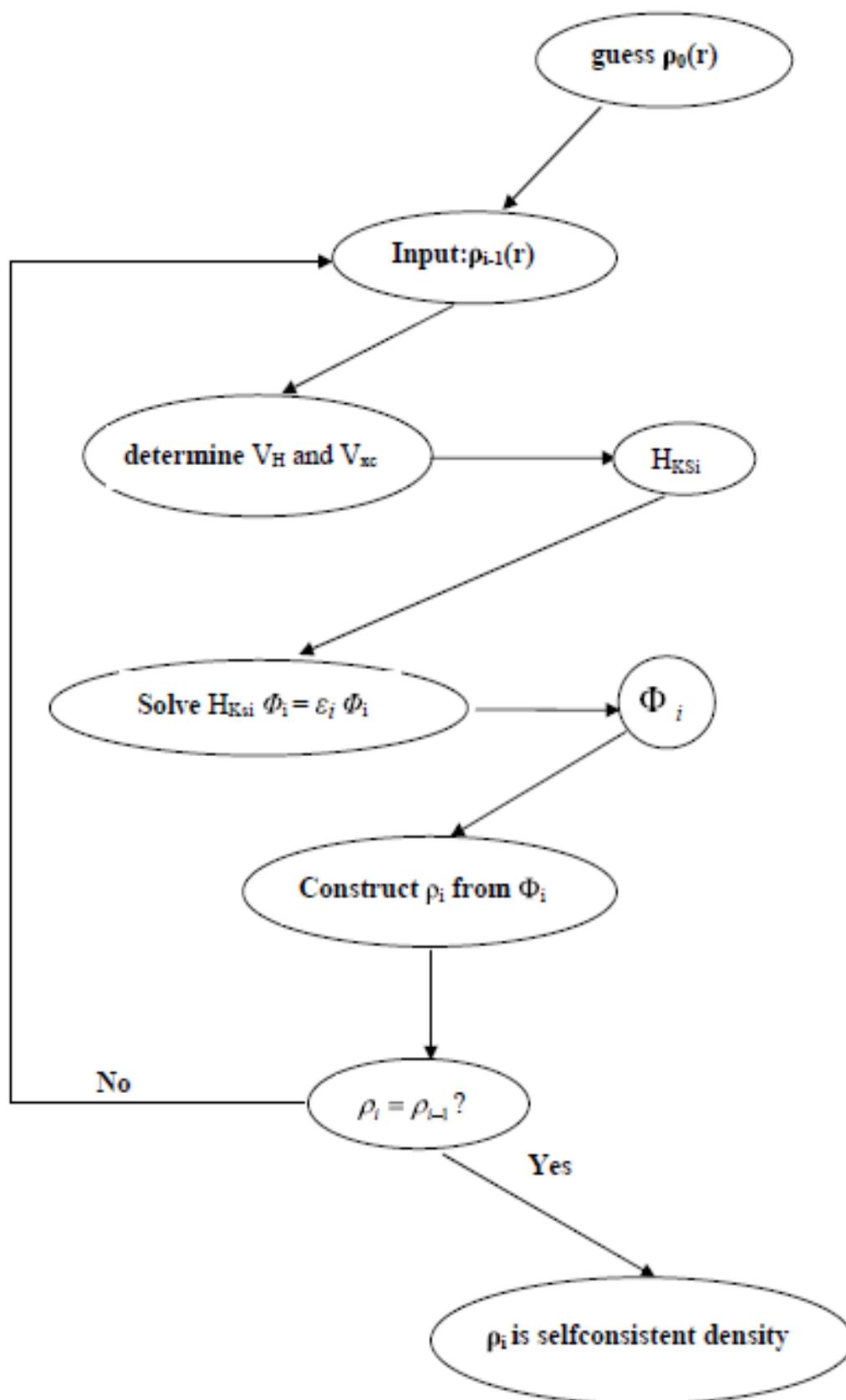


Figure 6 : Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II. La méthode FP-LMTO :

II.1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- ❖ Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c.-à-d. les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- ❖ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [13 ,14] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [15]).

II.3. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO) :

Dans la FP-LMTO, la maille élémentaire est divisée en deux régions : la région des sphères non chevauchant environnant les sites atomiques (sphères MT) et la région interstitielle entre les sphères où l'idée est que la densité de charge et le potentiel sont représentés sans aucune d'approximation de forme.

Les fonctions de bases, la densité électronique et le potentiel sont développés en termes des ondes sphériques à l'intérieur des sphères MT et en séries de Fourier dans la région interstitielle [16].

La densité de charge et le potentiel sont varié rapidement à l'intérieur des sphères MT, par contre dans les régions interstitielles sont varié lentement.

II.3.1. Le principe de la méthode FP-LMTO :

La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères, ils sont développés d'une manière qui ne requiert pas une symétrie [17]

$$\rho_T(\vec{r}) = \sum_h \rho_T(h; r_T) D_h r_T \dots \dots \dots (2.1)$$

$$V_T(r) = \sum_h V_T(h; r_T) D_h r_T \dots \dots \dots (2.2)$$

II. 3.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

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

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

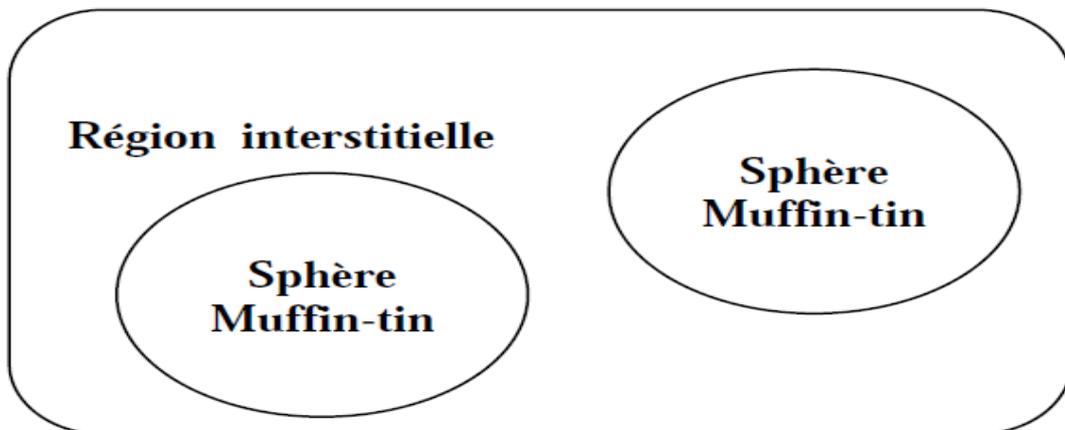


Figure 7 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

II.3.3. 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 :

$$\rho_{T\tau}(\Gamma_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(\Gamma_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (2.3)$$

$$V_\tau(\Gamma_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(\Gamma_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (2.4)$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{K\lambda})\Psi_{K\lambda} = 0 \dots \dots \dots (2.5)$$

$$\Psi_{K\lambda}(\Gamma) = \sum_{LK\tau} A_{KL\tau}^{K\lambda} \chi_{LK\tau}^K(\Gamma) \dots \dots \dots (2.6)$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{LK\tau} (\langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V | \chi_{LK\tau}^K \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle) A_{LK\tau}^{K\lambda} \dots \dots \dots (2.7)$$

II.3.4. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphère 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_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz.

$$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(\Gamma, \varepsilon) = 0 \dots \dots \dots (2.8)$$

Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnels 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 variationnels. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles

incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements 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 développée la technique (linear-réponses LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{LK\tau}(\Gamma_\tau) = \begin{cases} \Phi_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau) & \Gamma_\tau < S_\tau \\ H_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau) & \Gamma_\tau > S_\tau \end{cases} \dots\dots\dots (2.9)$$

Ou $\Phi_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ'_v avec la condition de L'augmentation du lissage de la sphère

II.3.5. Sphères muffin-tin :

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

$$\chi_{LK\tau}^K(\Gamma_\tau) = \sum_R e^{iKR} \chi_{LK\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) \dots\dots\dots (2.10)$$

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

$$\sum_R e^{iKR} \chi_{LK\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(\Gamma_{\tau'}) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'l\tau}^K(k) \dots\dots\dots (2.11)$$

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 : $\chi_{LK\tau}^k(\Gamma_{\tau'}) = \Phi_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(\Gamma_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'l\tau}^k(k) \dots\dots\dots (2.12)$

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

$J_{LK\tau}(\Gamma_\tau) \rightarrow \Phi_{LK\tau}^J(\Gamma_\tau)$, Ou $\Phi_{LK\tau}^J(\Gamma_\tau)$ 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 :

$$\chi_{LK\tau}^K(\Gamma_\tau) = \Phi_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'K'\tau'}(\Gamma_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'l\tau}^k(k) \dots\dots\dots (2.13)$$

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

$$\chi_{LK\tau}^K(\Gamma_\tau) = H_{LK\tau}^H(\Gamma_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(\Gamma_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'l\tau}^k(k) \dots\dots\dots (2.14)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{LK\Gamma}^H(\Gamma_\tau) = a_{lk\tau}^H \Phi_{LK\tau}(\Gamma_\tau, E_V) + b_{lk\tau}^H \Phi_{LK\tau}(\Gamma_\tau, E_V) \dots (2.15)$$

$$\Phi_{LK\Gamma}^J(\Gamma_\tau) = a_{lk\tau}^J \Phi_{LK\tau}(\Gamma_\tau, E_V) + b_{lk\tau}^J \Phi_{LK\tau}(\Gamma_\tau, E_V) \dots (2.16)$$

Ou

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\Phi_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \dots (2.17)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\Phi_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \dots (2.18)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\Phi_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \dots (2.19)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\Phi_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \dots (2.20)$$

Avec $W_{f,g} = S^2(f_g - f'_g)$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\Phi_{\tau lk}$. les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{Vlk\tau}^2(\Gamma) \Gamma_\tau^2 d\Gamma_\tau = W\{\Phi_{Vlk\tau} \Phi'_{Vlk\tau}\} = 1 \dots (2.21)$$

$$\int_0^{S_\tau} \Phi'_{Vlk\tau}(\Gamma) \Phi_{Vlk\tau}(\Gamma) \Gamma_\tau^2 d\Gamma_\tau = 0 \dots (2.22)$$

II.3.6. 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 $\Gamma_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme

$$\tilde{H}_{kRL}^k [18]$$

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

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lh\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \dots (2.23)$$

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 [18],

La fonction croissante est 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 [19]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $K^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(21+2n+3) !!$ 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 [20]. Par contre S.Savrasov [21] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [22]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - K^2)\tilde{H}_{KL}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right) e^{-r^2 n^2 + K^2 n^2} i^{2l} Y_{lm}(r) \dots\dots\dots (2.24)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que :

$$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2n^2)^{l+3/2} S^{2l+1} / (2l - 1)!!! \dots\dots\dots (2.25)$$

Le paramètre le plus important est n . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et $>$ dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . la solution 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 :

$$\hat{H}_{Lk\tau}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_0^n \varepsilon^{2l} e^{-r^2 \varepsilon^2 + k^2 / 4\varepsilon^2} d\varepsilon \dots\dots\dots (2.26)$$

Quand $n \rightarrow \infty$ 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 :

$$\hat{H}_{kL}(r) = \frac{2s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty K^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4n^2}}{K^2-k^2} \dots\dots\dots (2.27)$$

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

$$\hat{\chi}_{kRL}(K + G) = \frac{4\pi S_R^{l+1}}{\Omega_c(2l-1)!!} \frac{|K+G|^l}{|K+G|^2-k^2} e^{\frac{(k^2-|K+G|^2)}{4n_{RL}^2}} Y_L(K + G) \dots \dots \dots (2.28)$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre n_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, 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.

II.4. 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 des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singulière 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 (ou 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.

II.4.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [23,24]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^{-1} près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(r)$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de

Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. 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.

II.4.2. 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 $h_0(r) = e^{-kr} / r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \dots\dots\dots (2.29)$$

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 :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \dots\dots\dots (2.30)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C e^{-(r^2/R_{sm}^2)}$ la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lisse et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$.

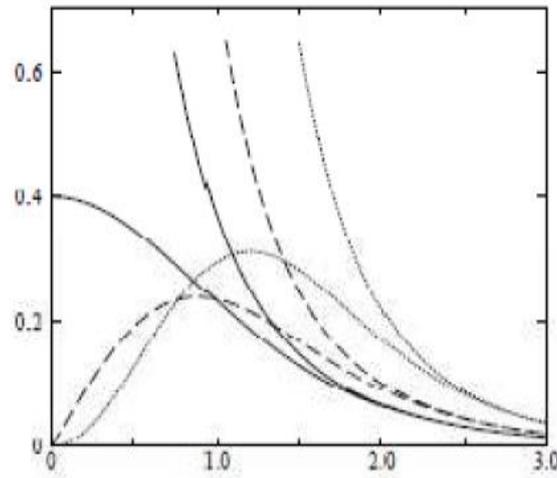


Figure 8 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$.

Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en r^l et la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

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 obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$ défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $Y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x, y et z, par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivés partielles $-\partial x, \partial y, et \partial z$ pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cette 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 :

$$(\Delta + \epsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(-\nabla)g_0(r) \dots \dots \dots (2.31)$$

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 [24].

II.4.3. 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 (N³), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [25] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)dr \dots\dots\dots (2.32)$$

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.

II.5. 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 lisses soient 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 lissent « 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 [21].

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 [26] 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.

II.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien :

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

$$H_{L/K'\tau/LK\tau}^k = H_{L/K'\tau/LK\tau}^{KMT} + H_{L/K'\tau/LK\tau}^{KNMT} + k^2 O_{L/K'\tau/LK\tau}^{KINT} + V_{L/K'\tau/LK\tau}^{KINT} \dots (2.33)$$

$$O_{L/K'\tau/LK\tau}^K = O_{L/K'\tau/LK\tau}^{KMT} + O_{L/K'\tau/LK\tau}^{KINT} \dots (2.34)$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Halmitonien 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 :

$$H_{L/K'\tau/LK\tau}^{KMT} = \langle \chi_{L/K'\tau}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \dots (2.35)$$

$$O_{L/K'\tau/LK\tau}^K = \langle \chi_{L/K'\tau}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \dots (2.36)$$

II.7. 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.

$$p_r(r_\tau) = p_{L=0\tau}(r)Y_{00} + \sum_{L \neq 0} p_{L\tau}(r_\psi) i^L Y_L(\hat{r}) = p_\tau^{sph}(r) = \delta p_\tau(r_\tau) \dots (2.37)$$

Alors :

$$V^{xc}[p_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[p_\tau^{sph}] + \left| \frac{dV^{xc}}{dp} \right|_{p=p^{sph}} [\delta p_r(r_\tau)]^2 \dots (2.38)$$

Ou

$$[\delta p_r(r_\tau)]^2 = \delta^2 p_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2 p_{L\tau}(r_\tau) i^L Y_L(\hat{r}) \dots (2.39)$$

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

$$V^{XC}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{XC}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \dots\dots\dots (2.40)$$

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

$$\mu^{XC} = \frac{dV^{XC}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{XC} = \frac{d^2V^{XC}}{d^2\rho} \quad ; \quad \gamma^{XC} = \frac{d^3V^{XC}}{d^3\rho} \dots\dots\dots (2.41)$$

II.8. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III-38) 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.

$$\Psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} \Phi_{LK\tau}^H(r_\tau) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{LK\tau}(r_\tau) \dots\dots\dots (2.42)$$

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

$$\Psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} H_{LK\tau}^H(r_\tau) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{LK\tau}(r_\tau) \dots\dots\dots (2.43)$$

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

$$S_{LK\tau}^{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{L'K'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'K\tau'}^{K\lambda} \dots\dots\dots (2.44)$$

II.9. 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.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \dots\dots\dots (2.45)$$

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 $T_{L'K'LK}^{\tau(l)}$ en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'K'LK}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \dots \dots \dots (2.46)$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{i*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^I(\gamma) \dots \dots \dots (2.47)$$

III. Les avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

III.1. Les avantages de la méthode LMTO :

- En fait, Les fonctions LMTO construites sont semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin (sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur), la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- En utilisant une base de petite taille, les calculs deviennent rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps de machine.
- Une autre conséquence d'utilisation d'une base de petite taille est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- 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 les tableaux périodiques.

III.2. Les inconvénients de la méthode LMTO :

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 de paramètres considérables doit être choisi raisonnablement. Commenant par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Et arrivant au un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c.-à-d., la valeur de l'opérateur du gradient ∇_i entre deux fonctions d'onde. Car ceci peut être fait en quelques lignes dans l'ensemble de base d'onde plane. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, la réalisation de cette tâche est un projet important de programmation.

Référence :

- [01] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, *phys.rev*,B30,678,(1684).
- [02] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,*Sci.Technol*.21,544;(1982).
- [03] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*,(1987).
- [04] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [05] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 (1928) 542.
- [06] E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928) 73.
- [07] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133
- [08] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys.Rev* 145 (1966) 561
- [09] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B*.46 (1992) 6671.
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let*.77 (1996) 3865.
- [11] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-bystep*
- [12]. K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 15 (1993).
- [13]. A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 39, 1760 (1989).
- [14]. R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34, 107 1 (1 986).
- [15]. R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, *Phys. Rev. B* 36,6058 (1987)
- [16]. H.Dreys,"*Electronic Structure and Physical Properties of Solids*",Germany: Springer, 1998)
- [17]. K.Ohno, K.Esfarjani et Y.Kawazoe, "*Computational Materials Science*"(Germany: Springer, 1999).
- [18] D. Brust and L. Liu, *Phys Rev*.154 , (1967).
- [19] G. Weis, *Phys.Rev*.154,50 ,(1966).
- [20] M.A.Gell, D.Ninno,M.Jaros,D.J.Wolford,T.F.Keuch, and J.A.Bradley, *Phys.Rev*,(1987).
- [21] S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54, 16470 (1996).
- [22] G.Bastard, *Phy.Rev*.B30, 5693,(1981).
- [23] R.A.Morrow and K.R.Brownstein, *Phy.Rev*.B30,678 , (1984).
- [24] S.R.White, G.E.Margues and L.J.Sham, *Sci.Technol*.21,544 , (1982).
- [25] M.A.Gell, D.Ninno,M.Jaros,D.J.Wolford,T.F.Keuch, and J.A.Bradley, *Phys. Re.* (1987).
- [26] Q.C.Zhu and H.Kroemer, *Phys.Rev. B* 27, 3519 , (1983).

Chapitre III:

Résultats et discussions

1. Introduction :

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *abi-initio* ont pour objectif principal la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides dans des conditions de haute pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales est de prédire de nouveaux effet ainsi que de nouveaux matériaux. Parmi ces méthodes *abi-initio*, Ont va étudier le matériau Lu-Hf dans sa structure d'équilibre à l'aide de la méthode FP-LMTO [1].

2. Détail de calcul :

Les propriétés physiques du cérium et platine sont effectués dans un premier temps par nos calculs des premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en se basant sur la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basée sur la méthode des ondes planes linéarisées implantées dans le code Mstudio Mindlab [2].

L'élément Lu est de fort numéros atomique ($Z=72$), nous avons jugé nécessaire d'introduire le potentiel d'échange et corrélation et par conséquent l'approximation LSDA [3] est une méthode puissante pour d'écrire ce type de matériaux .D'autre part cette approximation reste insuffisante pour d'écrire efficacement la structure électronique de notre matériau .Il a été suggéré qu'un terme supplémentaire U de correction dans l'esprit d'Hubbard [4] devait être rajouté à l'hamiltonien de la méthode LDA, Al 'aide de cette approche LDA ,nous obtenons des résultats satisfaisants comparés à d'autres résultats de la littérature.

3. Propriétés Structurales du composé LuHf :

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés .Les propriétés de l'états fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LMTO, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les approximations LDA et LSDA , a choix est motivé par un souci d'enrichissement de la base de données existante ; ce qui permettra par la suite une étude comparative de performances de chacune des approximations. Finalement on calcule l'énergie

total du système ; Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan [5] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'+(B'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots\dots\dots (III.1)$$

Ou B_0 et B' sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a_0 correspondant à l'état fondamental est déduite à partir de minimum de courbe $E_{\text{tout}}(V)$ et le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots (III.2)$$

3.1. Description des phases étudiées :

a) Structure NaCl-B1 :

La structure B1 n'est pas autre qu'un empilement de deux structures cubiques a face centré (CFC) décalée l'un par rapport à l'autre de $a/2$ le long d'un arrête.

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs de base sont :

Lu (0 0 0)

Hf (1/2, 1/2, 1/2)

Cette structure est visualisée sur la figure (9)

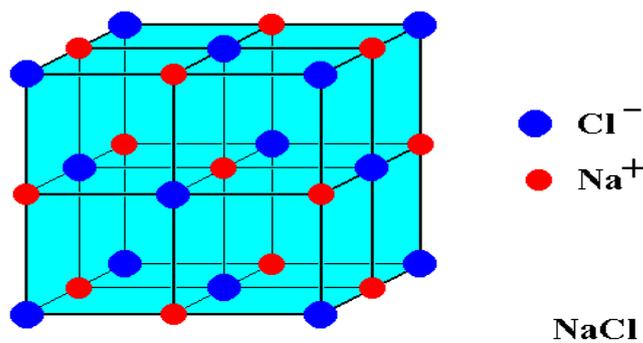


Figure 9 : Composé Lu Hf dans la structure NaCl-B1 [7]

b) structure CsCl-B₂ :

La structure CsCl-B₂ représentée sur la figure (10) les vecteurs primitifs de maille élémentaire sont (1, 0,0) (0, 1,0) (0, 0,1), Cette structure est visualisée sur la figure (10)

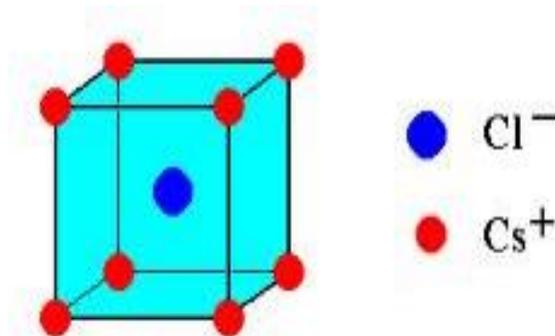


Figure 10 : Visualisation de Lu Hf CsCl-B₂ [8]

c) Structure ZB-B₃ :

La structure ZB représente sur la figure (11) les vecteurs primitifs de maille élémentaire sont (0,1/2,1/2) (1/2, 0,1/2) (1/2,1/2,0). Cette structure est visualisée sur la figure (11)

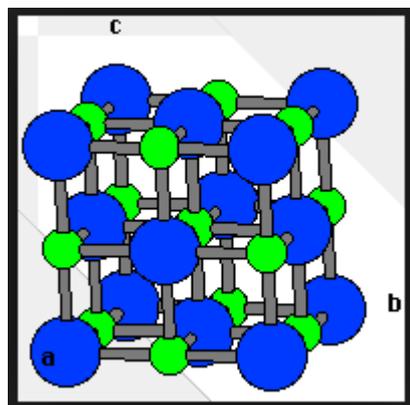


Figure 11 : Visualisation de Lu Hf dans la structure ZB-B₃ [9]

3.2. Etude structurale de composé linéaire Lu Hf :**a) Structure B₁, B₂ et B₃ LDA+LSDA :**

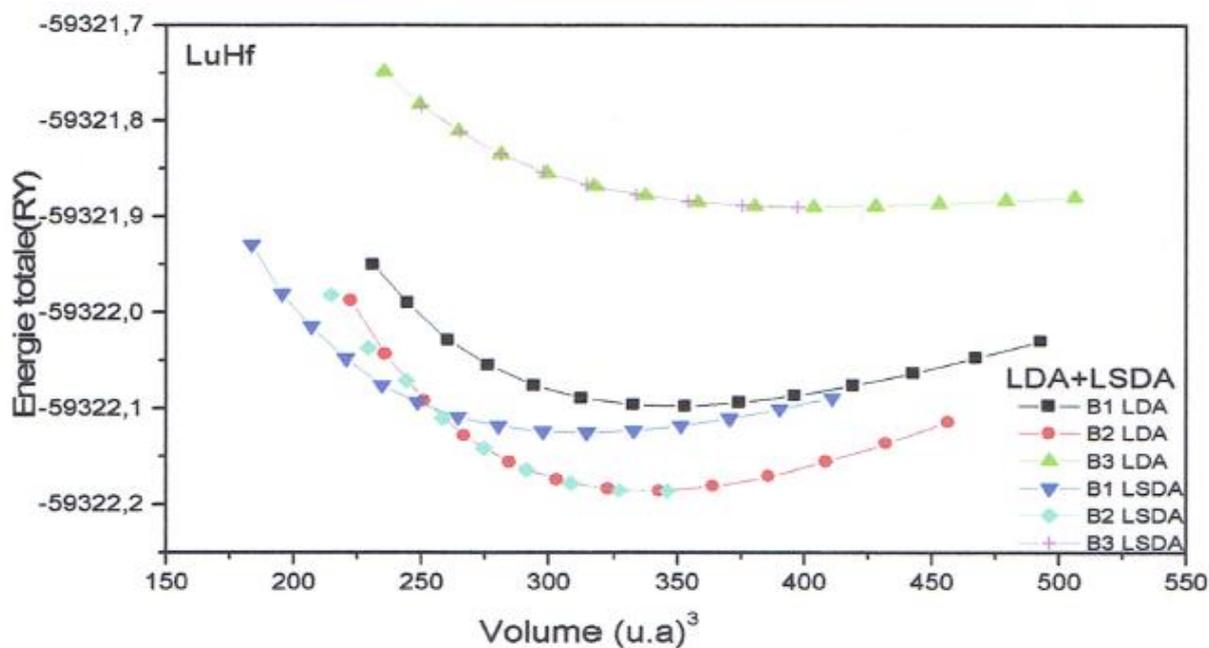


Figure 12 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la LuHf dans la phase B₁, B₂ et B₃ en utilisant l'approximation de la LDA +LSDA.

3.3. Etat d'équilibre :

a) Structure B₂ LDA et LSDA :

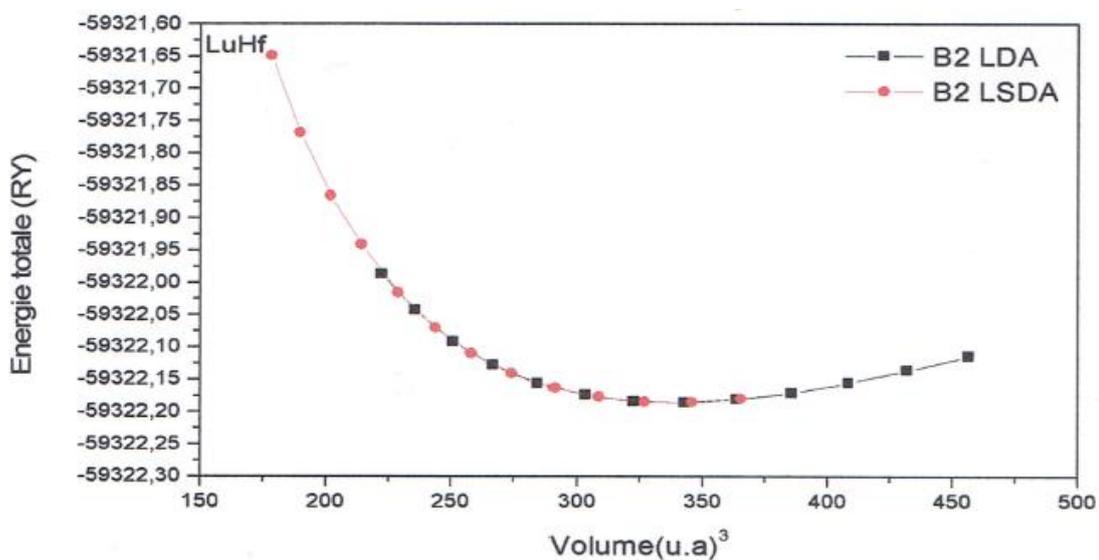


Figure 13 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la LuHf dans la phase B₂ en utilisant l'approximation de la LDA +LSDA.

	Méthode	Approximation	a (A°)	B(GPa)	B'(GPa)
--	---------	---------------	--------	--------	---------

LuHf	FP-LMTO	LDA	7	56.742	3.346
		LSDA	6.5	82	3.122

Tableau 1 : Le paramètre du réseau d'équilibre. Le module de compressibilité B et sa dérivé B' de la LuHf dans la phase B₂ dans l'approximation de la LDA +LSDA.

Dans les figures (15) présente la variation d'énergie totale pour la phase B₂ qui est la plus stable en fonction des différents volumes pour le composé LuHf respectivement, en utilisant les deux approximations (LDA, LSDA).

3.4. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments des matériaux. Ces propriétés comprennent les structures des bands, les densités de charge et les densités d'états [13].

3.4.1. Structure des bandes d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons (S) d'un solide intérieur de celui-ci.

De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, les quels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi métal, et conducteur.

Nous avons calculé les bandes d'énergie des matériaux LuHf, en utilisant la méthode FP-LMTO.

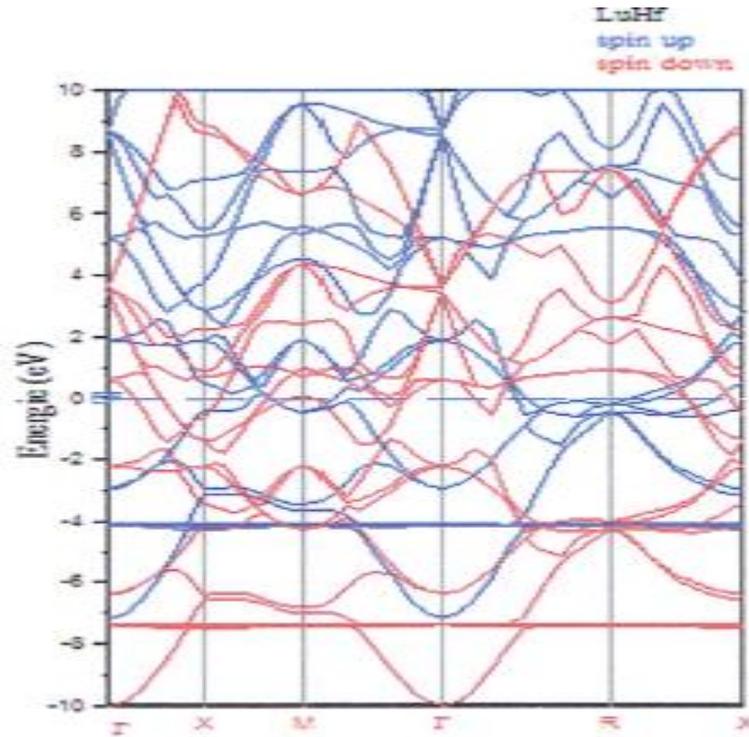


Figure 14 : Structure de bande de LuHf obtenue par l'approximation de la LSDA dans (B₂).

La figure (14) représente les structures de bande obtenues par l'utilisation de la LSDA pour le composé (LuHf), On remarque qu'elles sont très similaires en allure avec seulement un léger déplacement de quelques bandes et que se recouvrent en point Γ pour le composé ce qui explique la nature métallique de ces matériaux.

4. Propriétés thermodynamiques :

C'est la partie de la physique qui traite des relations permettant de déterminer formellement les échanges (variation) d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude des transformations des 4 états de la matière.

Nous verrons plus loin que tout système peut au point de vue énergétique être décrit par :

- ❖ Son volume, sa masse, sa pression, sa température.
- ❖ Son énergie potentielle, son énergie cinétique, son potentielle chimique
- ❖ Ses propriétés physiques comme la capacité à absorber la chaleur à irradié

5.1 : L'étude des propriétés thermique des composés LuHf sous haute température et haute pression :

Nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Dans un premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$) dans l'approximation statique a été réalisé afin de déterminer ses paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression zéro puis tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques, les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 800 K° ou le module de quasi-harmonique reste entièrement valable.

5.2. Le volume (V) :

Dans la figure (15) : nous présentons le schéma de volume (V) en fonction de la température de LuHf à plusieurs pressions d'équilibre.

Le volume de la maille primitive augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux est plus important pour la gamme de température supérieure à 800 K° de l'autre côté avec l'augmentation de la pression P, L'effet de l'augmentation de la température sur la pression.

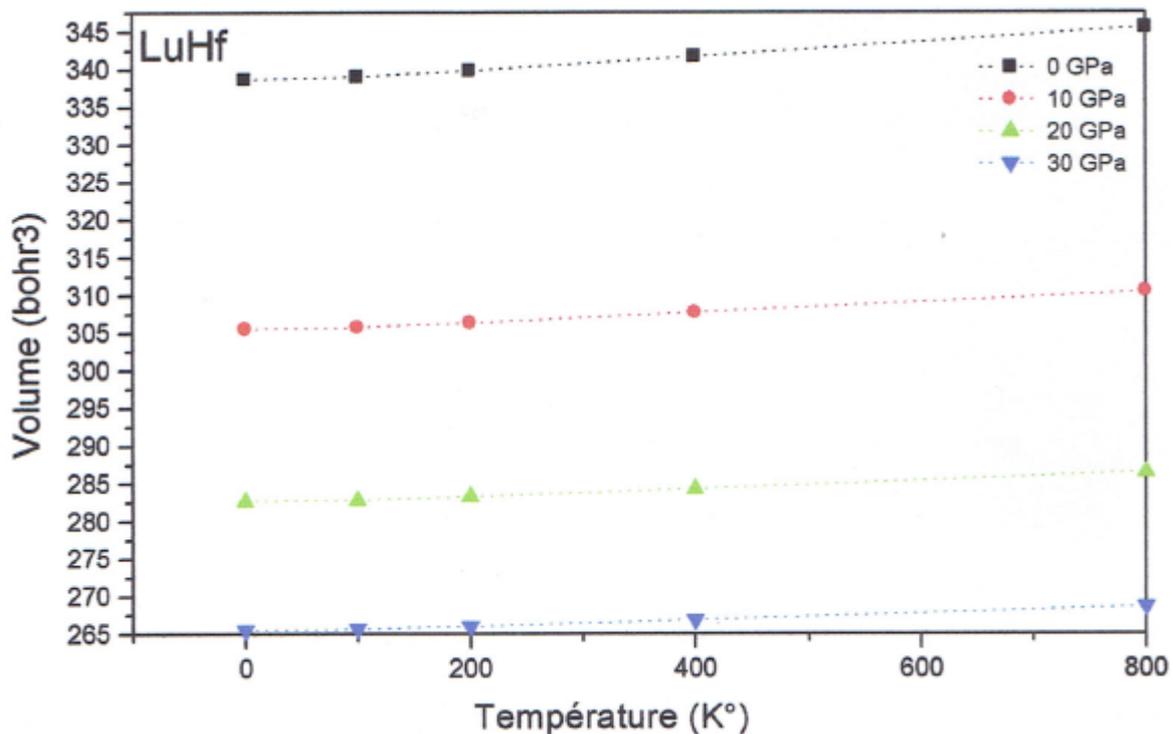


Figure 15 : Variation du volume avec la pression et la température pour LuHf est le volume.

5.3. Le module de compressibilité (B) :

La figure (18) montre la variation de module de compressibilité par rapport à la température à une pression donnée on peut remarquer que le module de compressibilité est à peu près constant de 0 à 200K° et décroît linéairement lorsque la température augmente pour T>100K° la compressibilité augmente avec l'augmentation de la température à une pression donnée et à une diminution de pression à une température donnée, Ces résultats sont dus au fait que l'effet de la pression croissante sur le matériau est le même que celui de la diminution de la température .

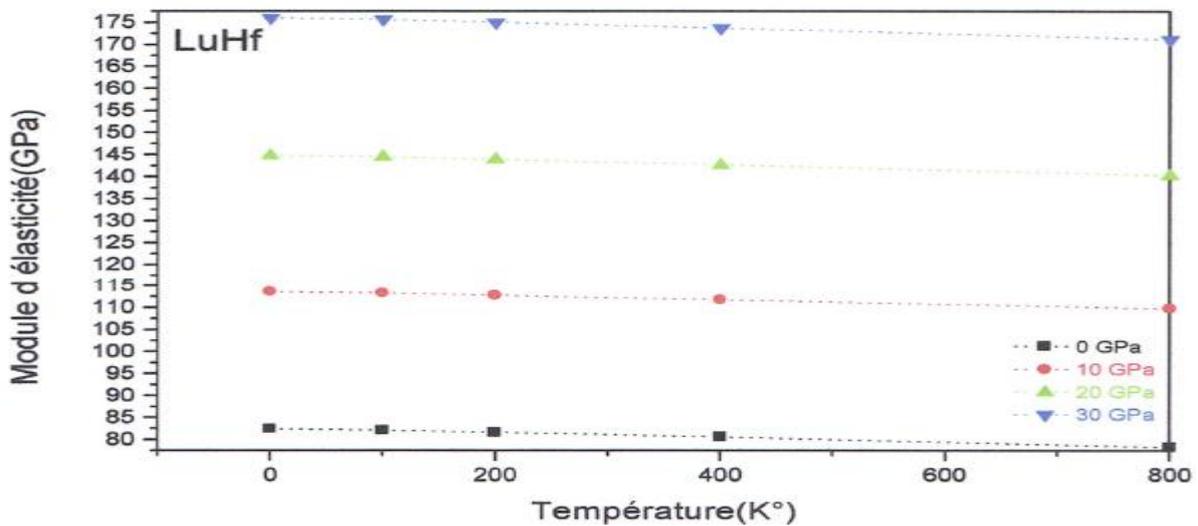


Figure 16 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour LuHf.

5.4. Capacité calorifique :

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever d'un degré la température d'une substance. L'accumulation d'énergie par les molécules dépend de plusieurs facteurs dont la température.

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \dots\dots\dots (III.3)$$

La variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 30 GPa sont représentées sur la figure (19). Il se trouve que lorsque $T > 400 K^\circ$, la capacité calorifique C_v fonction de la température et de la pression. A plus haute température

($T > 400\text{K}^\circ$) C_v tend vers la limite qu'est comme à toutes les matières solides à haute températures.

On a calculé la limite de Dulong-petit les résultats 49.62334 (J/mol*K)

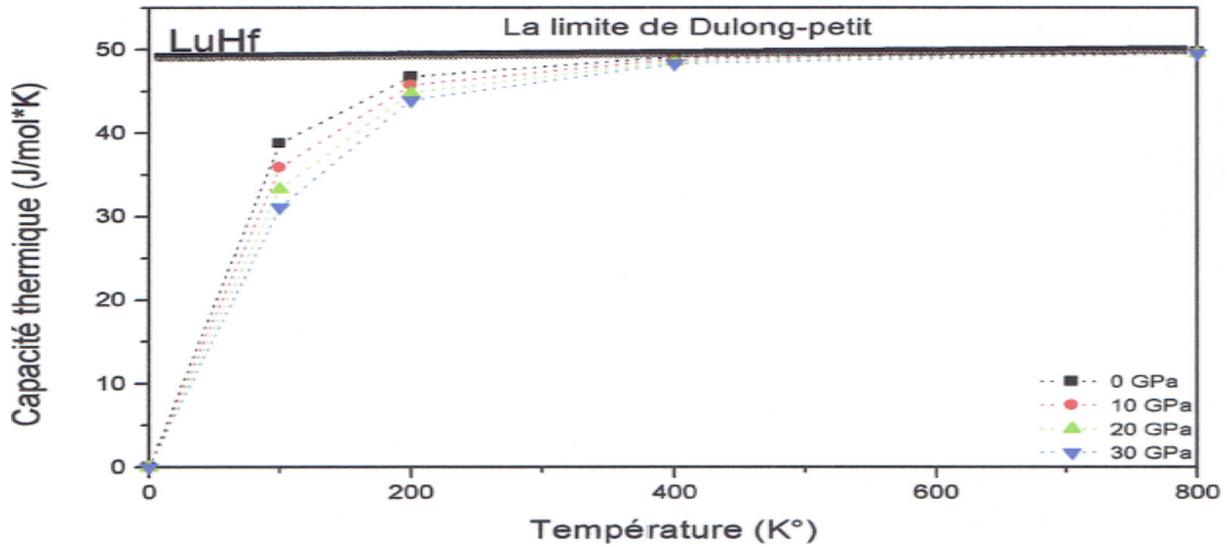


Figure 17 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour LuHf.

5.5. Dilatation thermique :

Nous prouvons pu comprendre l'origine de la dilatation thermique en considérant pour un oscillateur classique l'effet des termes anharmoniques de là l'énergie potentielle liée à la distance moyenne entre les atomes d'un pair à une température T la dilatation thermique est dédiée par la relation.

$$\langle x \rangle = \frac{-3g}{4c^2} k_B T \dots\dots\dots (III.4)$$

Dans la figure (18) on présent l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α) on montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température .A une pression donnée le coefficient thermique (α) augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 400K° au-dessus de cette température (α) se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée.

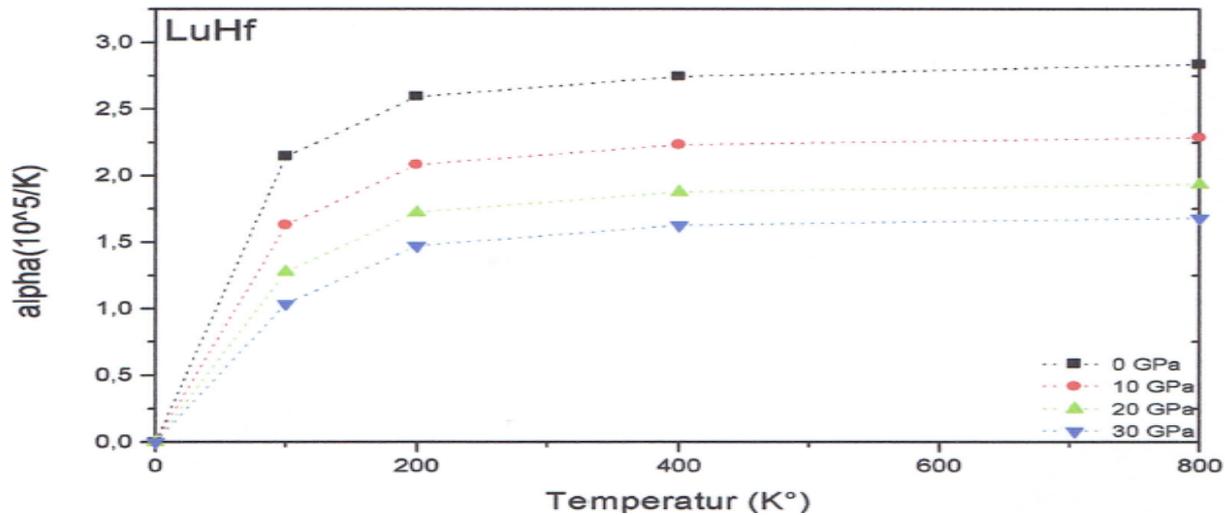


Figure 18 : Variation du coefficient de la dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pression.

5.6 : Température de debye :

La température de debye θ_D est un paramètre important caractérisant les propriétés thermique des matières solides.

C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques.

La figure (19) montre l'évolution de la température de Debye θ_D est à peu près constant de 0 à 200K° et décroît linéairement lorsque la température augmente pour linéairement lorsque la température augmente pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

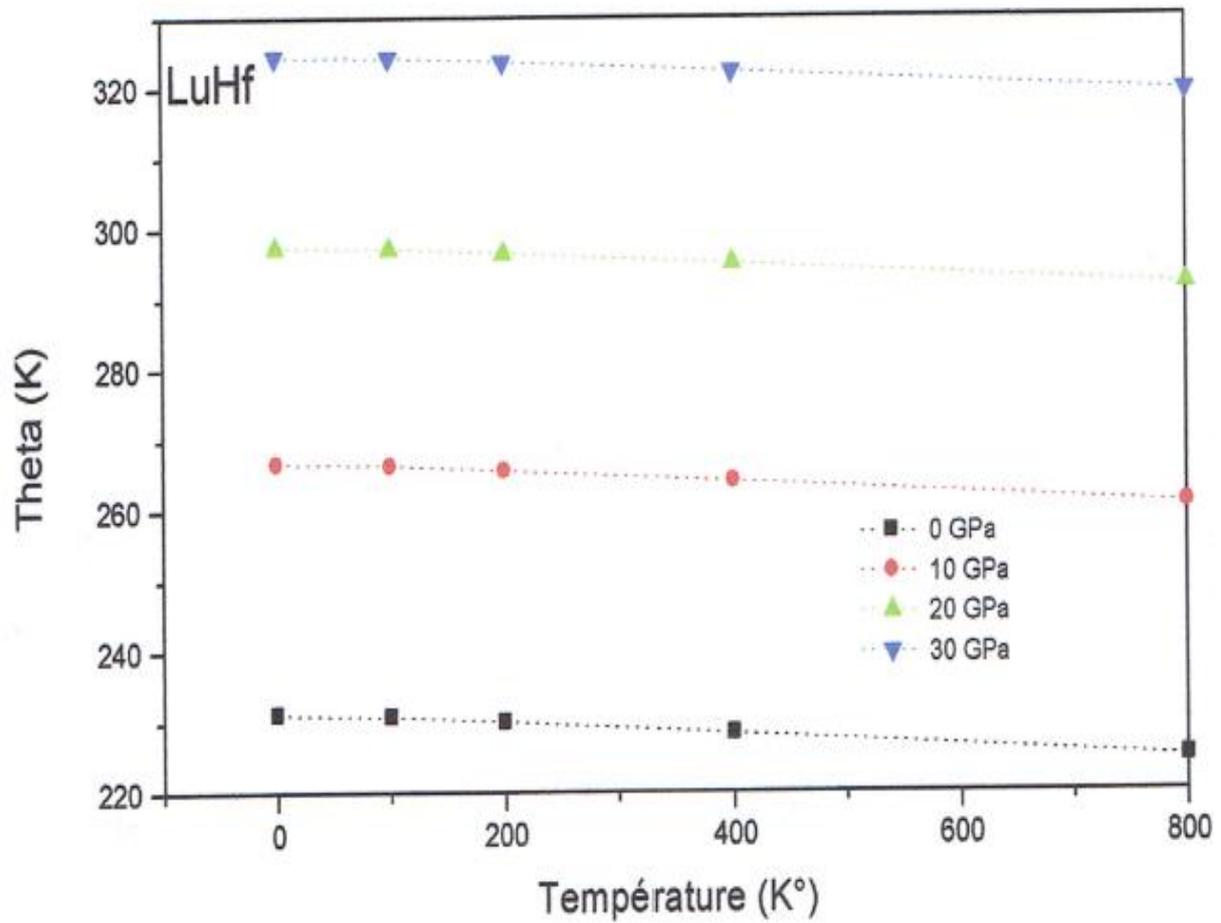


Figure 19 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différent pression pour LuHf.

Référence :

- [1] Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des matériaux CuS et CuTe par la méthode FP-LMTO.
- [2] :G,Soto,M.G.moreno-Armanta ,A.Reyes-Serrato,Comput.Mater.Sci.42(2008)8.
- [3] S.T.Oyama .The Chemistry of transition Metal Carbides and Nitrides ,Blackie Academic and Professional, London,1996.
- [4] G :Soto,E.Aparicio,M.Avalos-Borja, J.Alloy.Compd.389(2005)42.
- [5] F.D.Murnaghan, Proc .Nat.Acad.Sci.USA,30,5390(1944).
- [6] F.D.Murnaghan, Proc .Nat.Acad.Sci.USA,30,844(1944).
- [7] .Y.Savrasov,phy,Rev.B54.16470(1996).
- [8] .S. Y.Savasov and D,y .Savrasov,phy.Rev,B46,12181(1992).
- [9] .Z.Sun.R.Ahuja,S,Li,and .J.M.Schneiger,Appl.phy.Lett 83.899(2003).
- [10] Fille://C:/Users/Desktop/memoire
- [11] David ,R.Lide,CRC Handbook of Chemistry and Physics,CRC .
.pressinc,2009.28up.(ISBN978-1-420-09084-0).
- [12] Thermodynamic Properties of Iran and Silicon.P.D.Desai,J.phys.ch.1986,15,p.967-983.
- [13] “Zur Theorie des spezifisehen Wamen”.Aunalen des physi39(u),p.789(1912).

Conclusion

générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Au cours de cette mémoire nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé LuHf.

Cette étude est 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 déterminé le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé les approximations de spin de densité local (LSDA) et approximation de densité local (LDA).

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suite :

- 1) Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a), le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' .
- 2) La structure de bande d'énergie de composé LuHf par l'approximation LSDA, montre qu'il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction ce qui explique la nature métallique de ce composé.
- 3) Les propriétés thermodynamique de notre composé LuHf sont déterminées dans la variation de la température de 0 à 800K° et de la variation de la pression de 0 à 30GPa on a vu la variation du volume normalisé ainsi que le module de compressibilité, la capacité calorifique et la variation de la chaleur spécifique et la température de Debye.

Nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées, L'approximation LDA et LSDA de la méthode FP-LMTO semble très adaptée pour l'étude des matériaux.

Résumé:

Le but de cette étude est d'exploiter les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique du composé LuHf en utilisant la méthode Full Potentiel Linéaire Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO). Cette étude s'appuiera sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation spin de la densité local (LSDA) et en utilisant les paramètres Perdrew.

Le calcul effectué sur les propriétés structurales telles que le module compressibilité, les dérivés de pression et les propriétés électroniques nous ont permis de déduire la nature métallique. Les propriétés thermodynamiques calculées sont la variation apparente de module de compressibilité, la capacité calorifique et température de Debye à partir de [0 à 800C°].

Abstract:

The propose of This study is to exploit structural, electronic and thermodynamics properties of LuHf compound using Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO), This study will build on the theory of density functionl(DFT) the energy exchange and correllation is described in the local density approximation and local spin density (LSDA) using perdew settings.

The calculation made on the structural properties such as modulus , pressure derivactives and electronic properties have enabled us to deduce the nature metal ,The calculad thermodynamic properties are apparent change in modulus , heat capacity and the Debye température [from 0 to 800C°].

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو التطرق للخصائص البنيوية الإلكترونية، المرونة والترموديناميكية باستخدام طريقة

(FP-LMTO).

هذه الدراسة تركز على نظرية (DFT)، استعملنا تقريبا كثافة الموضع (LDA. LSDA) قصد حساب كمون

التبادل والارتباط لحساب المنفذ للخصائص البنيوية كمشتقات الضغط، أما الخصائص الإلكترونية لمعرفة طبيعة هذا

المركب ، فأظهرت على أنه معدن فيما يخص الخصائص الترموديناميكية المحسوبة لها معامل الانضغاطية، السعة

الحرارية ودرجة الحرارة من (0) إلى (800) درجة مئوية.