

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
المركز الجامعي لعين تموشنت
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent
Institut des Sciences
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques de l'alliage quaternaire MnNiCuSb

Soutenue le :23/06/2019

Présentée Par :
Saadallah Fatima Zohra

Devant le jury composé de :

Dr. HEBRI Salem	M.C.B	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. TOUIA Amina	M.C.A	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante
Dr. MESSAOUDI Souad Ilhem	M.C.B	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice

Année universitaire 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mon frère et mes sœurs

A mon futur mari

A mon grand-père et mes grandes mères

A mes tantes et mes oncles

A toute la famille

A ma copine

A mes professeures

A mes collègues

A tout personne m'ayant donné la main de près ou de loin

Remerciements

Tout d'abord je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à remercier mes chères parents qui ont consacré leur vie pour mon bonheur, qui étaient mon support durant mes études, je prie Dieu de les sauvegarder et de leur donner une longue vie.

*Je remercie vivement mon encadrante **Dr. TOUIA AMINA**, d'avoir encadrée ce travail avec beaucoup de compétences :*

*Merci pour votre indéfectible disponibilité, votre rigueur scientifique et la confiance que vous m'avez accordée au cours de l'élaboration de ce mémoire ;
Merci pour l'acuité de vos critiques et pour conseils éclairés.*

*Je tiens à remercier vivement **Dr. HEBRI Salem** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Dr. MASSAOUDI Souad Ilhem** .D'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*Enfin , j'adresse particulièrement mes remerciements à les familles (**Saadallah –Halimi ET Grini**) pour leurs encouragement bénéfiques.*

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	14
Figure I.2	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	19
Figure II.1	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse...	30
Figure II.2	Construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.	33
Figure II.3	Une représentation qualitative des fonctions de base...	40
Figure. III.1	Représentation schématique de la structure (type-y) pour les alliages quaternaire de type XX'YZ .	46
Figure. III.2	Variation de l'énergie totale du MnNiCuSb en fonction du volume...	49
Figure. III.3	Structure de bandes du MnNiCuSb à l'équilibre.	55
Figure III.4	Densités d'états totale(DOS) et partielle (PDOS) de MnNiCuSb calculés par la LSDA.	56
Figure III.5	Variation du volume avec la pression et la température pour MnNiCuSb .	59
Figure III. 6	Variation du module de compressibilité avec la pression et la température pour MnNiCuSb .	60
Figure III.7	Variation de la capacité calorifique C_v a volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour MnNiCuSb .	61
Figure III.8	Variation de la capacité calorifique C_p a pression constante constant en fonction de la température à différentes pressions pour MnNiCuSb .	62
Figure III.9	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pression pour MnNiCuSb .	63
Figure III.10	Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour MnNiCuSb .	64
Figure III.11	Variation de l'énergie de Gibbs G en fonction de la température à différente pression pour MnNiCuSb .	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1.	Paramètres constitutifs de l'alliage MnNiCuSb utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.	48
Tableau III.2	Propriétés statiques du MnNiCuSb paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B' . Obtenu par l'utilisation de la LDA et la LSDA.	49
Tableau III.3	constantes mécaniques	52
Tableau III.4.	Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A , de l'alliage MnNiCuSb , calculées par la LDA.	53
Tableau III.5.	Moment magnétique total et local de l'alliage MnNiCuSb	57

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1 Introduction	7
I.2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	7
I.2.1. Equation de Schrödinger	8
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	9
I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)	10
I.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	11
I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	11
I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham	13
I.2.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation	15
I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	15
I.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	16
I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	17
I-Références	20

Chapitre II : La méthode de la FP-LMTO

II.1. Introduction	23
II.2. Instruction de base.....	25
II.3. Fonctions de base.....	25
II.3.1. Sphères muffin-tin	27
II.4. Fonctions lisses de HANKEL (SMOOTH HANKEL FUNCTIONS).....	29
II.4.1. propriétés de base	29
II.4.2. Formalisme des fonctions de HANKEL LISSEES	31
II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de HANKEL	32
II.5. augmentation dans la méthode	34
II.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien	35
II.7. La contribution d'échange et de corrélation	36
II.8. Les fonctions d'onde	37

SOMMAIRE

II.9. Calcul de la densité de charge	37
II.10. Harmoniques sphériques.....	38
II.11. Augmentation LAPW et LMTD	39
II.12. Avantages et inconvénients de la méthode (LMTD)	41
II-Références	42

Chapitre III : Résultats et discussions

III .1. Introduction	45
III .2. Propriété structurale de l'alliage Heusler MnNiCuSb	47
III .3. Propriétés élastiques	50
III .4. Les propriétés électroniques et magnétiques.....	54
III.4.1. Structure de bandes	54
III.5. Propriétés thermodynamiques.....	57
III.5.1. Volume de la maille primitive et le Module de compressibilité.....	59
III.5.2. Capacité calorifique	60
III.5.3. Coefficient de dilatation thermique.....	62
III.5.4. Température de Debye.....	63
III.5.6. les énergies de Gibbs (G).....	64
III- References.....	66
Conclusions générales.....	68

Introduction générale

INTRODUCTION GENERAL

La physique des matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique (macro vers micro). Elle joue un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques : l'électronique, le stockage de données, les capteurs, les communications, les semi-conducteurs, les supraconducteurs etc..... Ces derniers requièrent l'utilisation des matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction qui répond au besoin de l'industrie.

-L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées. Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. Au début, l'étude de leurs propriétés décrivait le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble de ses propriétés particulières.

-Au cours des deux dernières décennies, des progrès substantiels ont cependant été réalisés et combinés à l'avènement de l'informatique, permettent maintenant la fabrication des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, où qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

-Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, a transformé la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement.

-Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons.

-Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour une seule variable la densité électronique, cependant les méthodes ab-initio (de premier-principe) ont joué un rôle grandissant dans la compréhension des systèmes complexes des solides, la plus connue est la méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) qui a souligné un intérêt immense.

I- Les alliages d'Heusler quaternaires :

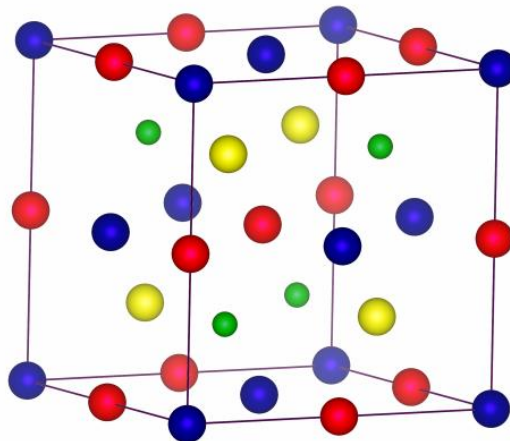


Figure 1: Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes, X=•
X₀= •, Y= • et Z= • sont en coordonnées Wyckoff.

Dans une structure full-Heusler X₂YZ, où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X₀. L'alliage Heusler formé est un quaternaire avec la formule

INTRODUCTION GÉNÉRALE

chimique $XX_0Y Z$. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn (Space group no. 216; F-43m) [Réf : 8 - 9/chapitre III]. Dans cette optique, les deux éléments différents X et X_0 situent dans les positions 4a (0, 0,0) et 4d (3/4,3/4,3/4), respectivement, Y est placé sur les positions 4b (1/2,1/2,1/2) et Z sur les positions 4c (1/4,1/4,1/4) comme illustrer la figure 1.

II- L'étude de l'alliage d'Heusler quaternaire MnNiCuSb (matériau thermomagnétique) :

-L'alliage MnNiCuSb cristallise dans la structure de type LiMgPdSn avec un groupe spatial F-43m (Y). Cet alliage est un ferromagnétique avec un T_C élevé ~ 690K et un moment magnétique de $3,85\mu_B/f.u$ (unité : bohr magnetron per formula unit). Il convient de souligner que MnNiCuSb est l'un des très rares alliages Heusler quaternaires ne contenant pas de Fe. [Réf : 10-13/ chapitre III]

-Les études structurales de MnNiCuSb ont été analysées à l'aide de Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM : Field-emission scanning electron microscopy) (FEI QUANTA 3D FEG) fonctionnant à une tension d'accélération de 5kV équipée avec un détecteur de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS : energy dispersive X-ray spectroscopy) pour cartographie élémentaire. [Réf : 10-13 /chapitre III]

En FE-SEM, une cathode à émission de champ dans le canon à électrons fournit des faisceaux de sonde plus étroits à basse et haute énergie électronique, ce qui permet d'améliorer la résolution et de minimiser le chargement et les dommages de l'échantillon.

FEI Quanta 3D FEG (SEM / FIB) :

Le FEI Quanta 3D FEG de FEI est un instrument à double faisceau (SEM / FIB : scanning electron microscope-focus ion beam systems) à la pointe de la technologie. Il est capable d'imagerie de surface haute résolution (résolution de 1 nm à 30 kV).



FEI Quanta 3D FEG Dual Beam (SEM/FIB)

III- Applications :

-Les alliages Heusler présentent des propriétés physiques riches et beaucoup de fonctions applicables, particulièrement les ferromagnétiques, ont été trouvés dans : l'électronique, des machines, des produits chimiques.

-Un intérêt particulier a été porté aux alliages d'Heusler quaternaires qui sont rappelés à la base de nombreuses applications en spintronique.

-L'utilisation de matériaux thermomagnétiques permet d'extraire de la chaleur quand il est traversé par un faible courant électrique, en présence d'un champ magnétique bien orienté, ce qui est précisément le cas quand un tel matériau est utilisé pour recouvrir un câble parcouru par un fort courant.

-Nous avons choisi le matériau **MnNiCuSb** dans un cadre théorique parfois prédictif dans ce mémoire dans lequel la partie bibliographique explique clairement ce choix avisé. Le présent travail s'agit d'une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, et thermodynamiques de ce matériau qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée développée à l'aide de la méthode **FP-LMTO** (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

-Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons développé ce modeste travail en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calcul dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, où on s'intéresse à l'approximation de la densité locale (LDA), et l'approximation de la densité locale de spin(LSDA)
- ❖ Dans le deuxième chapitre nous rappelons le principe de la méthode FP-LMTO.
- ❖ Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés élastiques, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique) et les propriétés thermodynamiques de matériau Heusler étudié et leur comparaison à d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles avec discussions et commentaires sous un contexte descriptif et parfois prédictif.
- ❖ Et à la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats et les perspectives de ce travail.

Chapitre:

***THEORIE DE LA
FONCTIONNELLE
DE LA DENSITE***

I.1.Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mise à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- Les méthodes empiriques qui exigent les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- Les méthodes ab initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et basées seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltoniens modèles (comme Hamiltonien d'Hubbard ou Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les corrélés. Ces paramétrées d'entrés aux Hamiltonien modèles sont introduits comme point de départ des calculs compliqués dans les systèmes à N corps . Les méthodes de premiers principes visent à résoudre les problèmes compliqué des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau .comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régis par l'équation de Schrödinger. Premier principe signifient que la seule information d'entée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

I.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [1] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock qui requiert – notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique

considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo potentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

1.2.1 Equation de Schrödinger :

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

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

L'Hamiltonien H du système s'écrit :

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{V}}_{nn} + \hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{V}}_{en} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{T}}_e$$

Avec :

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

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

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

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} \quad \text{I.3}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [2] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [I.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante [3] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} \quad \text{I.3}$$

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

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{I.4}$$

Avec Ψ_e et E : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

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

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{I.5}$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état

CHAPITRE I : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

fondamental du système de N électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad \text{I.6}$$

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «*Hartree-Fock*» [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{I.7}$$

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

$$(-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r}))\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.8}$$

Le premier terme potentiel $W(\mathbf{r})$ d'équation (I.8) est issu directement du Hamiltonien H .

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

Le second terme potentiel $U_i(\mathbf{r})$ de l'équation (I.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons

$j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{I.9}$$

Où:

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{I.10}$$

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe N équations de la forme (I.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

I.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [5,6] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W. Kohn [5] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [7]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité

CHAPITRE I : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad \text{I.11}$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad \text{I.12}$$

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

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

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

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E_{\rho_{fond}}(r) = \text{Min } E_{\rho} \quad \text{I.13}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad \text{I.14}$$

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

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)* $V_{eff}[\rho(r)]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.15}$$

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

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad \text{I.16}$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{I.17}$$

Dans cette expression (I.18) *Exc* est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - T_{fond}[\rho] \quad \text{I.18}$$

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

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

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \dots \dots \dots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad \text{I.19}$$

Par le problème plus simple.

$$E' \begin{cases} H_{KS} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \end{cases} \quad I.20$$

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

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

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

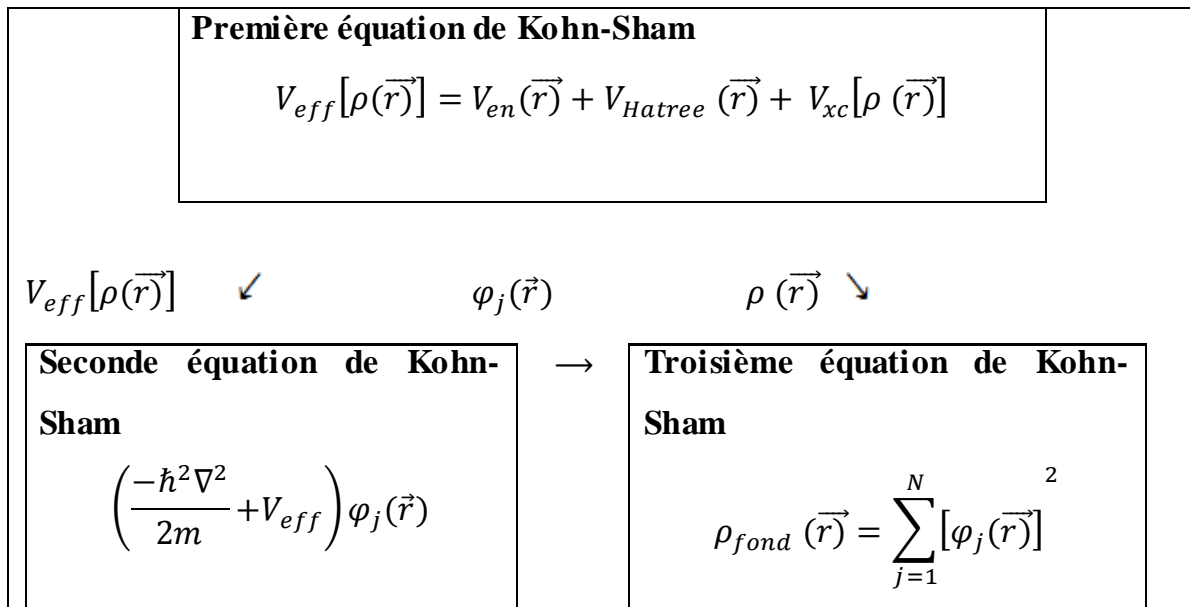


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.2.4.3 .Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA [9] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [10,11]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{I.21}$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{I.22}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [12], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{I.23}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [13]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [14] ou Perdew et al [15].

En utilisant la LDA (I.22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un

système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [16,17], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [18].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [19] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r})\right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad \text{I.24}$$

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

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.25}$$

Dans l'équation (I.26), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad \text{I.26}$$

I.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle

d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad \text{I.27}$$

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{I.28}$$

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I.29}$$

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

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad \text{I.30}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [21, 22]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham:

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

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{I.31}$$

CHAPITRE I : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion. Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad \text{I.32}$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice Hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad \text{I.33}$$

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

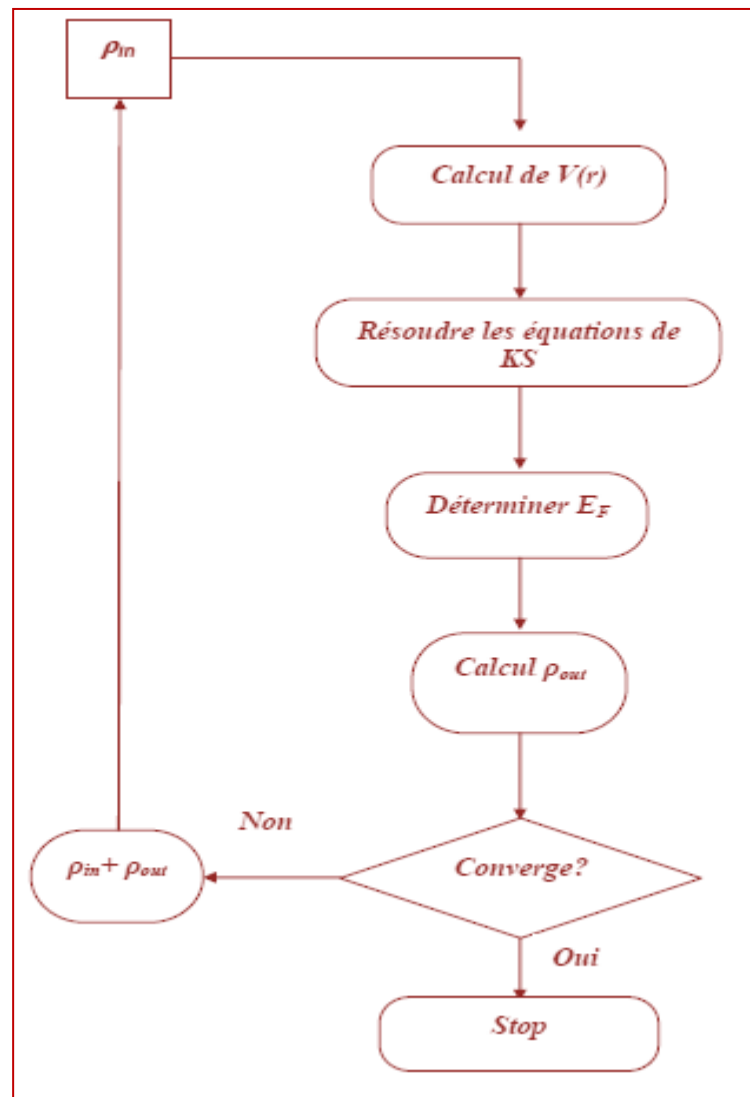


Figure I.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

CHAPITRE I : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

REFERENCE :

- [1] : C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France (2004).
- [2]: R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [3]: M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4]: D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [5]: P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136(3B) :B864_B871, Nov 1964.11, 15, 19.
- [6]:W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133_A1138, Nov 1965.11, 16, 20.
- [7]:P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [8]:W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [9]:R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [10]: A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [11]:J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [12]:P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [13]:D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [14]: L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971),.
- [15]: J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [16]: A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).

CHAPITRE I : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

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

Chapitre II:

***LA MÉTHODE
DE LA FP-LMTO***

II.1.INTRODUCTION :

Les méthodes ab-initio [1] visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique Nn noyaux (situés en R_n) (de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger.

Les progrès récents dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calculs excessifs. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle (DFT) [2].

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-tin orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs ab initio de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est de trouver qu'une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calculs suivis par le développement des codes informatiques, ab initio de la structure électronique peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des dernières décennies, la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) [3-4] a été l'une des plus communément utilisée dans le calcul de la structure électronique. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [5-7], parmi lesquelles on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potential linear muffin-tin orbital).

Cette approche est caractérisée par deux points :

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

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

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

Methfessel [6] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO).

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

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

II.2. INSTRUCTION DE BASE :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante constitue la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

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

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

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

$$\left(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}\right) \psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{II.3}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad \text{II.4}$$

Et l'équation de la valeur propre est donnée par:

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad \text{II.5}$$

II.3. FONCTIONS DE BASE :

L'espace est divisé en sphères nids d'abeilles (muffin-tin) non chevauchées (ou légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v .

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

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

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

De ce fait, est développée la technique en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau < \mathbf{S}_\tau \quad \text{II.6}$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau > \mathbf{S}_\tau \quad \text{II.7}$$

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

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

II.3.1 Sphères muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r-R-\tau) \quad \text{II.8}$$

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

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

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

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)} \quad \text{II.10}$$

Alors, la relation II-8 devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.11}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère muffin-tin montre que:

$$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_ν et ϕ_ν^* , avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

Alors, les fonctions de base dans la sphère muffin-tin sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.12}$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.13}$$

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \&_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad \text{II.14}$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \&_{\nu lk\tau} \dot{H}_{lk\tau} \right\}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \&_{\nu lk\tau} \dot{J}_{lk\tau} \right\}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\}$$

Avec $W_{fg} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$.

Les propriétés d'ortho normalisation sont par les relations suivantes:

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{v l k \tau}(r_\tau) \phi_{v l k \tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0$$

II.4. FONCTIONS LISSES DE HANKEL (SMOOTH HANKEL FUNCTIONS) :

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

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégrale numérique peut être faite 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 [8,9] peut être prise de la figure II.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à \exp^{-ikr} spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

sphérique $Y_L(\hat{r})$, 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 quand le gaussien $[\exp(-r^2/R_{sm}^2)]$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$. Quand R_{sm} est croissant, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

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

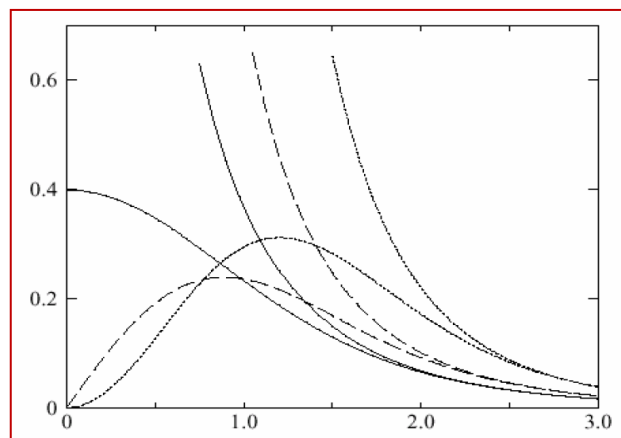


Figure II.1 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l = 0$ (lignes continues), $l = 1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons, les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la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

II.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

On définit les fonctions de Hankel lissées comme suite : La fonction de Hankel, habituellement pour le moment angulaire nul, est $h_0(r) = e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad \text{II.15}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{II.16}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp^{-(r^2/R_{2sm}^2)}$. La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit, elle atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états : s, p, d et cetera. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^L Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y , et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme

gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{II.17}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [10].

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

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant ainsi à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notons que les fonctions de base de (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. Ceci est illustré dans la figure II.2. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans le matériau énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère muffin-tin. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base de (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

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

du gain dépend du type d'atomes. 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 « s.p » peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{II.18}$$

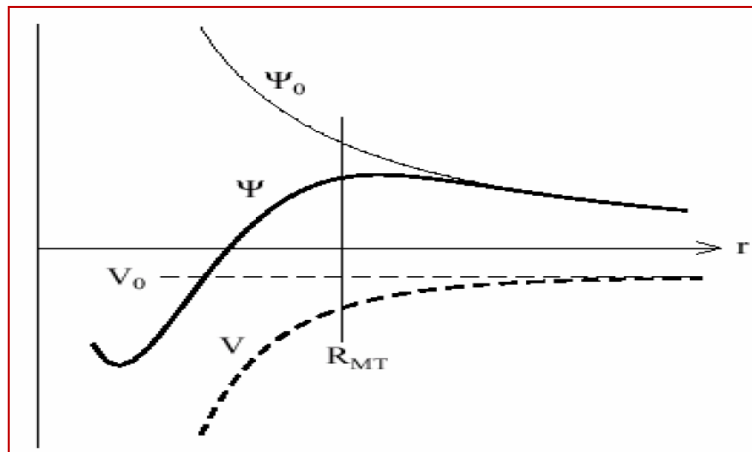


Figure II.2 La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir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

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière ensuite en 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

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

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. Considérant, par exemple, le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base de (LMTO) standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère muffin-tin, 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 (M.T), 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 ainsi que l'effort de calcul seront divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont calculés dans l'espace réciproque.

II.5 AUGMENTATION DANS LA METHODE :

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, on dit implicite : bien que seulement les fonctions lissées 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 lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger.

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

Spécifiquement, dans la méthode linéaire [11], 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 [12] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo-potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo-potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.6 MATRICES DU CHEVAUchement ET HAMILTONIEN :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.19}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.20}$$

Où le premier terme dans la matrice H représente la contribution de la partie muffin-tin de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace (M.T). Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée également en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie muffin-tin des matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.21}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\nu}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.22}$$

II.7 LA CONTRIBUTION D'ÉCHANGE ET DE CORRELATION :

Le potentiel d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation (L.D.A), est différent du potentiel coulombien car il n'est pas linéaire. Pour cette raison, il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, ce qui veut dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.23}$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad \text{II.24}$$

Où :

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{II.25}$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{II.26}$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \text{II.27}$$

II.8 LES FONCTIONS D'ONDE :

La fonction d'onde décrite par l'équation II.28 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad \text{II.28}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad \text{II.29}$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode (LMTO) et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, et qui s'écrit :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad \text{II.30}$$

II.9 CALCUL DE LA DENSITE DE CHARGE :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale, à l'intérieur de la sphère (M.T), et la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

La densité de charge à l'intérieur de la sphère (M.T) est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{L''} Y_{L''} \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{II.31}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{II.32}$$

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

$$T_{lm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_l}^{l'*}(\gamma) T_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad \text{II.33}$$

II.10 HARMONIQUES SPHERIQUES

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

$$Y_{lm} \left(\hat{r} \right) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{II.34}$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S.

$$\int_S Y_{l'm'}^* \left(\hat{r} \right) Y_{lm} \left(\hat{r} \right) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad \text{II.35}$$

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

Et les P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation. L'expansion des deux harmoniques sphériques est donnée par :

$$Y_{L'}^* \left(\hat{r} \right) Y_L \left(\hat{r} \right) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''} \left(\hat{r} \right) \quad \text{II.36}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'} \left(\hat{r} \right) Y_{L''} \left(\hat{r} \right) Y_L^* \left(\hat{r} \right) d \hat{r} \quad \text{II.37}$$

Sont des coefficients de Gaunt.

II.11 AUGMENTATION LAPW ET LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non-sphériques sont inclus plus tard.

Les méthodes de tout électron, utilisant l'augmentation, sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie. D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant du système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche de l'orbital muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont des fonctions de Hankel solid.

$H_L(r) = h_i(kr)Y_L(\hat{r})$. Elles se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal où existe une singularité.

Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure II.3 :

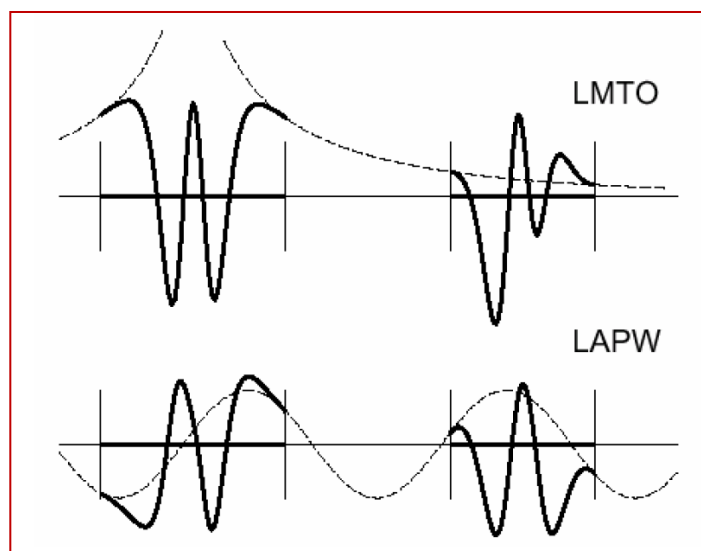


Figure II.3 Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse.

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans (LMTO) et une onde plane dans (LAPW). A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère.

II.12 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA METHODE (LMTO) :

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

- Les fonctions (LMTO) sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, ce qui veut dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions (LMTO).
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode (LMTO) ou les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode (LAPW), nous citons :

1. 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.
2. L'ensemble de base de la méthode (LMTO) peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo-potentiel approprié.

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

1. En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode (LMTO), un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
2. Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient entre deux fonctions d'onde.

CHAPITRE II : LA MÉTHODE DE LA FP-LMTO

II-REFERENCES :

[1] :A.JAAFRI, « Thèse de Doctorat », Université de Strasbourg,Strasbourg, France, (2010).

[2]:J. P. Perdew& A. Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).

[3]:O.K.Andersen, Solid State Commun.13,133 (1973).

[4]:W.R.L Lambrecht and O.K.Andersen, Phys .Rev.B 34,2439 (1986).

[5]:G.W.Fernando, B,R.Cooper,M. V.Ramana,H.Krakauer,andC.Q.Ma , Phys .Rev.B Lett.56,2299 (1986).

[6]:M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).

[7] :S.Savrasov and D.Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).

[8]:M. Methfessel, PhD thesis, KatholiekeUniversiteit Nijmegen (1986).

[9]:E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt; E. Bott, M. Methfessel, (1997).

[10]:E.Bott, Diplomarbiet, Technical University Darmstadt (1997);E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

[11] :O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).

[12] :G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Chapitre III:

***RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS***

III.1.Détail de calcul :

Les calculs ont été accomplis à l'aide du code de calcul Mstudio Mindlab 5.0 qui utilise une base plus parfaite que celle d'autres programmes conçus pour la détermination des propriétés structurales des alliages. Ce code est conçu de façon à effectuer la structure de band électronique, la densité d'état, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le code s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une approche universelle de la mécanique quantique [1], où l'espace est divisé en deux régions. La première région dite sphère muffin-tine (MTS) où sont utilisées les fonctions harmoniques sphériques pour décrire précisément les valeurs propres. Elle est centrée sur les noyaux. La deuxième région dite région interstitielle (IR), située entre les sphères où sont utilisées les ondes planes. [2-3]. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure) $l_{max}= 6$, et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA paramétré par Perdew-Wang et l'approximation de la densité de spin locale LSDA développée par Perdew-Burke [1,4, 5]. Les différents résultats, représentés dans ce chapitre, sont obtenus à l'aide d'un calcul DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation LDA paramétrée par Perdew et Wang [6-7]. Nous avons, dans nos calculs, utilisés l'approximation LDA et la correction LSDA en tenant en compte de la procédure de plusieurs itérations jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge en dépit du cycle d'auto cohérence.

-Les alliages Heusler quaternaire sont des composés intermétalliques avec la composition stœchiométrique $XX'YZ$, où X, X' et Y sont des éléments de métaux de transition (ex : Mn, Ni, Cu) et Z(ex :Sb) est un élément du groupe III, IV ou V. Ces composés cristallisent avec une structure cubique de type LiMgPdSb notée de type Y avec un groupe $F43m$ space [8,9], comme le montre la **Figure.III.1** avec les positions de Wyckoff, qui sont $X=Mn=4c (1/4,1/4,1/4)$, $X'=Ni=4d(3/4,3/4 3/4)$, $Y=Cu=4b(1/2,1/2 1/2)$, et $Z=Sb= 4a(0,0,0)$ pour le Y-type.[10]

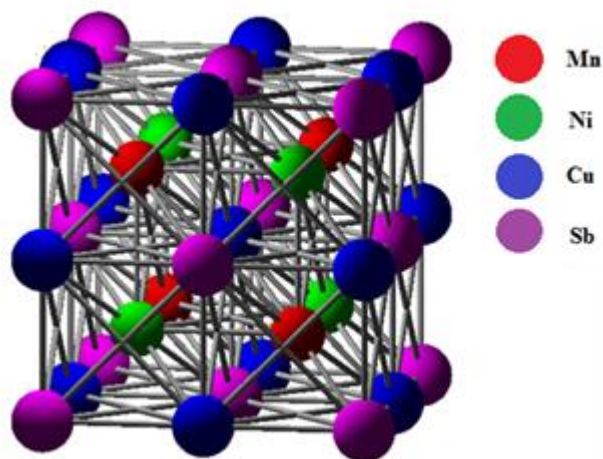


Figure III.1 : représentation schématique de la structure (type-y) pour les alliages quaternaire de type **XX'YZ**.

Mn	Manganèse	Métal de transition	[Ar] 4s ² 3d ⁵
Ni	Nickel	Métal de transition	[Ar] 4s ² 3d ⁸ ou 4s ¹ 3d ⁹
Cu	Cuivre	Métal de transition	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
Sb	Antimoine	Métalloïde	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³

[Ar] : argon (Z=18)

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

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

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [11] donnée par :

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

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

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

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

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

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

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

III .2 .Propriété structurale de l'alliage Heusler MnNiCuSb :

Dans cette partie, on s'intéresse à la détermination structurale, qui est le premier pas important pour la compréhension des matériaux du point de vue microscopique.

Nous avons employé la méthode **FP-LMTO** pour étudier l'alliage Heusler **MnNiCuSb** .Dans sa version LDA, approximation de la densité locale aussi bien que dans sa version LSDA, l'Approximation de la Densité Locale de Spin.

Les valeurs des énergies cinétiques nécessaires pour assurer la convergence (Cutoff), Le nombre des ondes planes utilisées (PW), et les rayons de la sphère MT (RMT) sont représentées dans le **Tableau (III.1)**.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1. Paramètres constitutifs de l'alliage **MnNiCuSb** utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

MnNiCuSb				
PLWs				
LDA	5064			
LSDA	5064			
Ecut-off (Ry)				
LDA	91.95304			
LSDA	93.92758			
MTS (Å)	Mn	Ni	Cu	Sb
LDA	2.263	2.263	2.551	2.551
LSDA	2.239	2.239	2.524	2.524

La Figure (III.2) montre la variation de l'énergie totale de l'alliage Heusler **MnNiCuSb** en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS) pour déterminer le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . Le calcul a été réalisé pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la LDA et la LSDA.

Le tableau (III.2) montre les résultats structuraux obtenus pour le matériau **MnNiCuSb** et qui sont en bon accord avec les données expérimentales.

Par comparaison : Le paramètre de maille, le module de compressibilité et l'énergie totale calculée par la LSDA sont même comparés à celle-ci calculé par la LDA.

Le calcul du paramètre du réseau de ce composé est raisonnablement en bon accord avec les résultats expérimentaux [12] avec une très légère sous-estimation en raison de l'utilisation de la LDA et la LSDA. Malheureusement, à notre connaissance, il n'existe pas d'études théoriques et expérimentales qui ont été effectuées sur l'alliage Heusler **MnNiCuSb** pour déterminer le dernier paramètre (module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B_0').

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

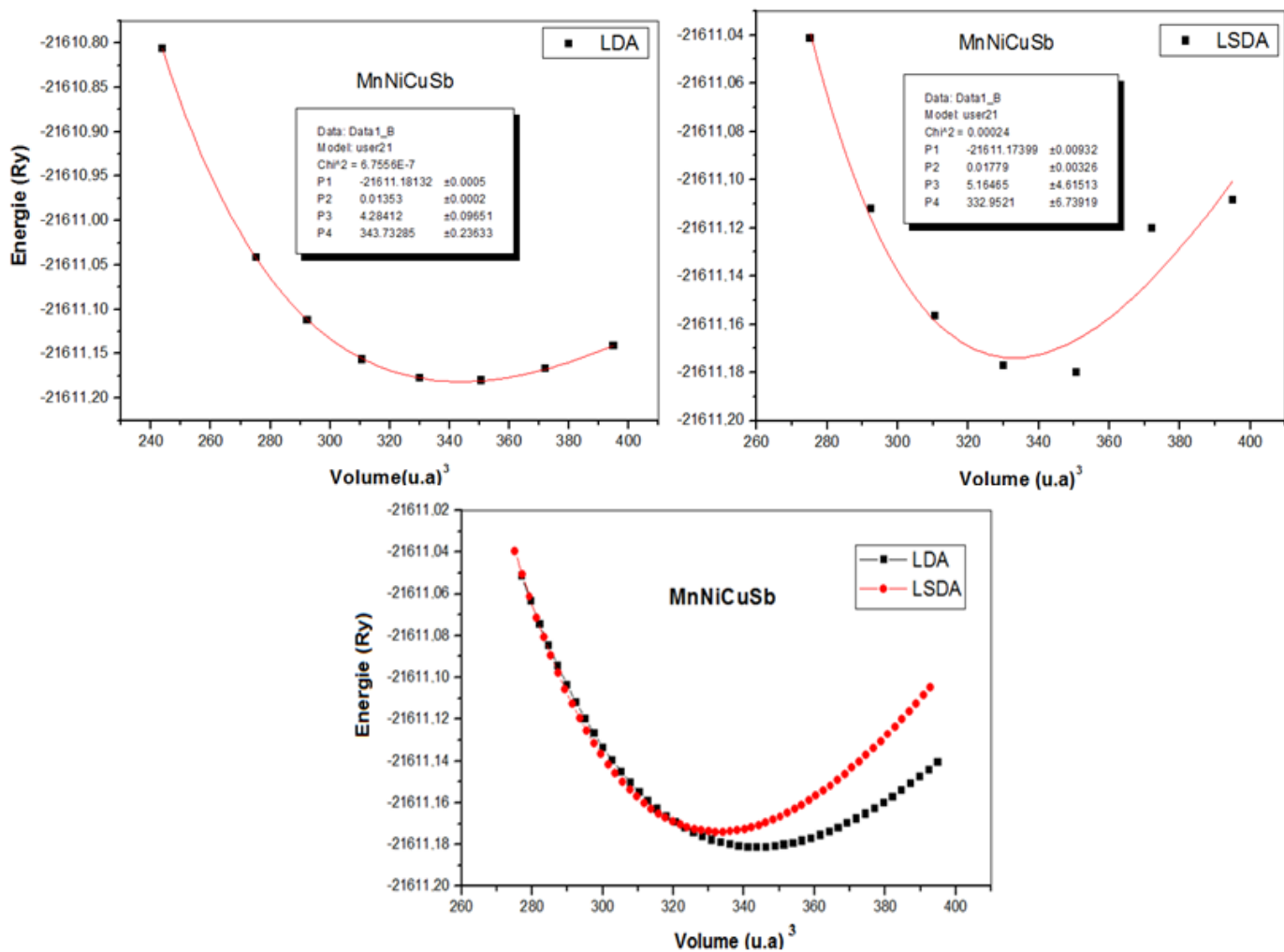


Figure. III.2 : Variation de l'énergie totale du **MnNiCuSb** en fonction du volume, pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la **LDA** et la **LSDA**.

Tableau III.2 : Propriétés statiques du **MnNiCuSb** Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B' . Obtenu par l'utilisation de la LDA et la LSDA.

MnNiCuSb				
	a_0 (Å)	B_0	B'	E_0
LDA	5.8843	198.9329	4.28412	-21611.18132
LSDA	5.8221	261.5681	5.16465	-21611.17399
Exp. [10-13]	5.9238	-	-	-

III .3. Propriétés élastiques :

L'élasticité représente la réponse du matériau aux forces appliquées. Ces forces sont décrites à l'aide de ce qu'on appelle tenseurs des contraintes déterminant la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les raisons physiques du comportement élastique diffèrent d'un matériau à un autre. Pour les métaux le treillage atomique change de taille et de forme quand des forces leurs sont appliquées. Quand les forces sont supprimées le système retourne à son état original. Les réponses relatifs à ces forces sont appelées déformations et sont similairement décrites par des tenseurs. Le module élastique définit le rapport contrainte/déformation. Pour les faibles contraintes, ce module est constant et le matériau retrouve ses conditions initiales en anéantissant ces contraintes. Le matériau prototype subit une transformation plastique si on lui applique des grandes contraintes. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression. La contrainte est dite hydrostatique, lorsque les forces agissent selon toutes les directions.

Si les forces agissent en vue de déplacer les plans parallèles du solide, alors dans ce cas on parle de contraintes de cisaillement. Quant au niveau microscopique, cela provoque le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. Le changement de forme s'explique par des défauts cristallins dans le matériau.

Le comportement élastique des solides est formellement lié à la rigidité de la liaison atomique. On peut prévoir certains aspects du comportement élastique d'un échantillon, si le type de liaison dans un solide particulier est connu par exemple les modules d'élasticité C_{ij} . Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur la stabilité de la structure cristalline, sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes et même sur le caractère anisotrope des liaisons. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire représentée par l'équation suivante [14] :

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \varepsilon_j$$

III.4

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [15]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [16-17].

Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{III.5}$$

Ou δ est la contrainte appliquée.

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

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

$$E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad \text{III.6}$$

b : c'est la pente

$$C_{11} + 2C_{12} = \frac{b}{v_0} \quad \text{III.7}$$

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

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{III.8}$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4]. \quad \text{III.9}$$

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0}$$

III-10

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} .

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

III.11

En combinant les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (III.10).

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). Le tableau (III.3) regroupe certaines d'entre elles. [18]

Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B / G de l'alliage **MnNiCuSb** à pression 0 et température 0K, sont résumées dans le **Tableau (III.4)** obtenu par l'utilisation de la **LDA**.

Tableau III.3 : constantes mécaniques

Constantes	Expression
Paramètre anisotrope	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$
Coefficient de poisson	$\nu = \frac{3B - E}{6B}$
Module de Young	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Module cisaillement	$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Pour déterminer les propriétés élastiques de l'alliage **MnNiCuSb** nous avons procédé, d'abord à appliquer des contraintes orthorhombique et monoclinique respectivement. L'exigence de la stabilité mécanique de la structure cubique conduit à des restrictions suivantes sur les constants élastiques, $C_{11}, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0$. Nos constantes élastiques obtenues énumérées dans **Le Tableau (III.4)** obéir à ces conditions de stabilité, y compris le fait que, C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées également respecter les conditions de stabilité cubes, ce qui signifie que, $C_{12} < B < C_{11}$. Les tableaux **(III.3, III.4)**, nous pouvons voir que la valeur de B (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques de **MnNiCuSb**. La valeur calculée de A, qui figure dans **le Tableau (III.4)** indique que **MnNiCuSb** est un matériau présente un comportement anisotrope (si : $A >$ ou < 1 anisotrope et si : $A = 1$ isotrope).

La valeur typique du coefficient Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25 [19].

Tableau III.4. Constants élastiques, C_{11}, C_{12}, C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E, G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A , de l'alliage **MnNiCuSb**, calculées par la **LDA**.

MnNiCuSb					
P(GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{44}		$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$
0	325.0438	135.877	188.7102		198.9329
P(GPa)	G	E	v	A	B/G
0	151.0594	361.641	0.295	1.995	1.31

Dans notre cas, la valeur du **coefficient de Poisson** est de 0,295, ce qui suggère une plus **forte contribution ioniques** intra-atomique de liaison pour ce composé. Selon la formule empirique de Pugh [20], qui stipule que la valeur critique du rapport B / G sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est d'environ 1,75, c'est à dire,

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

si $B / G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile, l'alliage **MnNiCuSb** est classée comme matériaux fragile.

III .3. Les propriétés électroniques et magnétiques :

III .3.1. Structure de bandes :

-La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci .de façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdite. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

-La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique a l'état solide, il fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utiliser avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électronique, optiques et certaines magnétiques des cristaux.

-En utilisant l'approche LSDA, les structures des bandes de notre composé sont relatives pour les deux cas de spin-up et de spin-down, Afin d'améliorer les valeurs de gap dans la figure **III.3** la représentation ci jointe permet de comprendre le comportement du matériau étudié.

-En toute évidence, la structure de bande des spins majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques au niveau de fermi et celle la structure de bande des spins minoritaires (spin-down).Cela est expliquée par l'absence de la bande interdite au tour de celui-ci et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergie, ce qui indique un caractère métallique (non-magnétique).

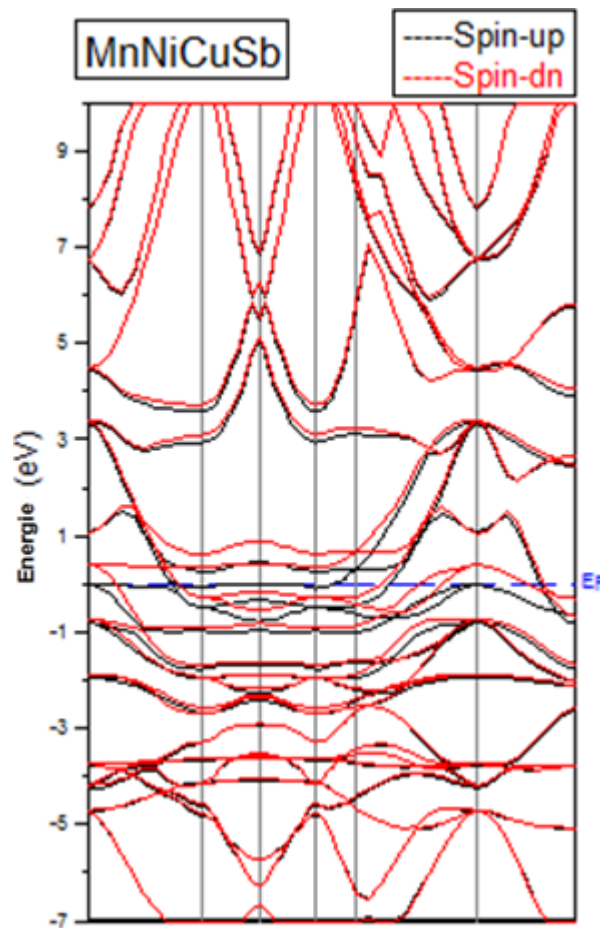


Figure III.3 : La structure de bandes pour les spins majoritaires et les spins minoritaire de l'alliage **MnNiCuSb** dans l'approximation de la densité de spin (LSDA).

Pour ressortir de plus en plus informations des états électroniques qui constituent les structures de bandes, nous avons tracé les densités d'états totale (DOS) et partille (PDOS).

Les figures (III.4) montrent la densité d'états totale(DOS) et partielle (PDOS) calculée en LSDA entre -7 et 6 eV Par rapport au niveau de Fermi.

Dans le cas de l'alliage **MnNiCuSb** on constate les densités d'états totale (DOS) et Partille (PDOS) calculées en LSDA à spin-up et celle à spin-down :

- au-dessous du niveau de Fermi les états sont entièrement dominés par les états - **Cu-3d et Ni-3d**, avec une certaine contribution des états **Mn-3d et Sb-5p**.
- Autour de niveau de Fermi, les états sont dominés par **Mn-3d** avec une certaine contribution des états **Ni-3d, Cu-3d et Sb-5p**.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

- les états situés environ 1 eV et plus en dessus de E_f proviennent essentiellement des états **Mn-3d, Ni-3d**.

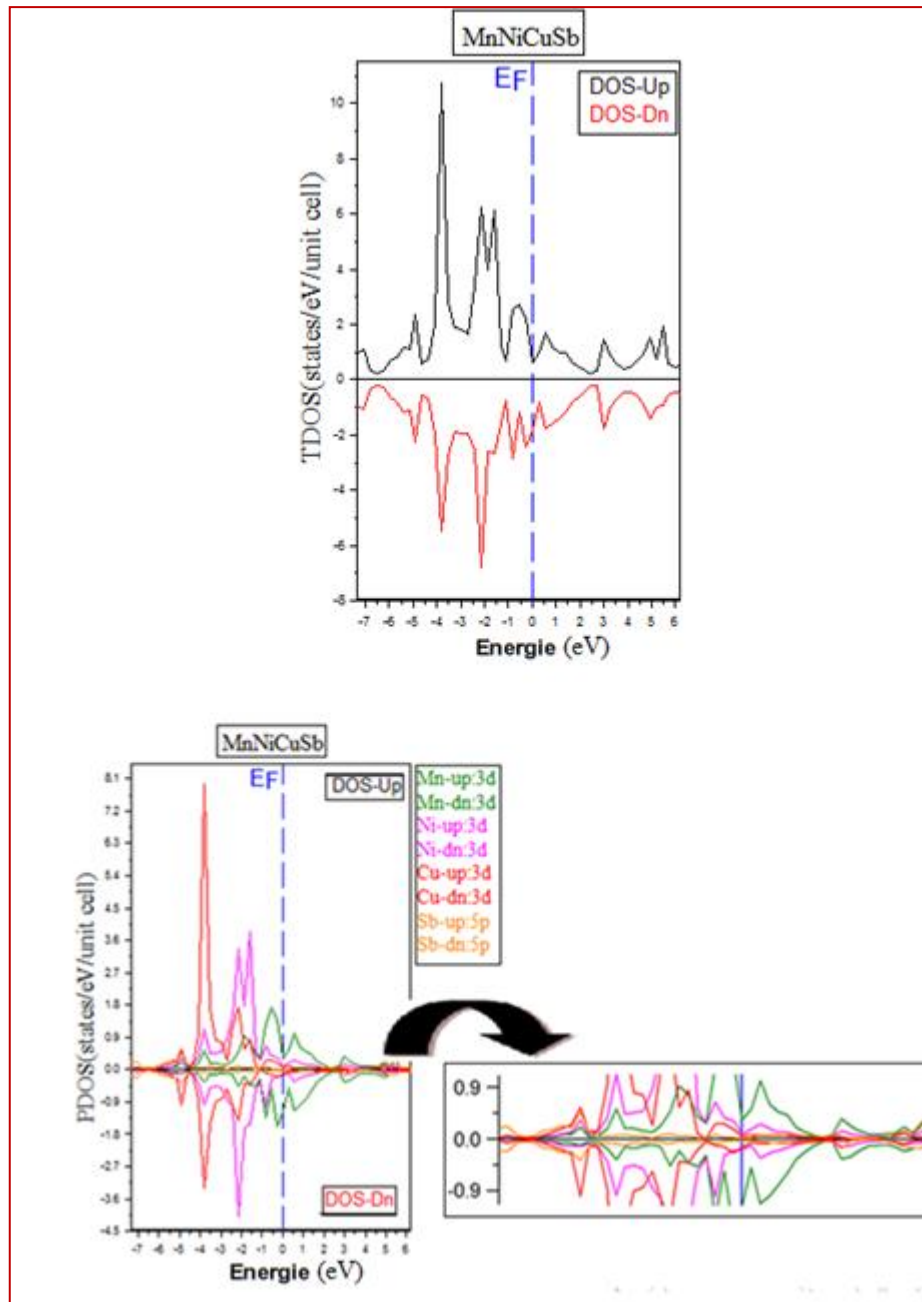


Figure III.4 : Densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) de **MnNiCuSb** calculés par la LSDA.

Le Moment magnétique total et partiel des atomes **Mn, Ni, Cu et Sb** sont donnés dans le **Tableau.III.5** à $T=0K$ et $P=0GPa$, D'après ces résultats nous tirons que l'alliage **MnNiCuSb** est non magnétique. Aussi on remarque que les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur les atomes **Mn** (manganèse).

Tableau III.5. Moment magnétique total et local du **MnNiCuSb**.

	Magnetic moment (μ_B)					
	MnNiCuSb					
	Mn	Ni	Cu	Sb	interstitiel	Total
LSDA	0.3095	-0.0036	0.0054	-0.013	0.008	0.30

III .5. Propriétés thermodynamiques :

-Pour étudier les propriétés thermodynamique de l'alliage **MnNiCuSb** nous appliquons le modèle de debye quasi harmonique dans le programme GIBBS [21].

-Le modèle de debye quasi harmonique nous permet d'obtenir toute les quantités thermodynamique à partir des propriétés des énergies et volumes calculé à l'équilibre.

La fonction GIBBS $G^*(V, P, T)$ est exprimé comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}} [\theta(V), T] \quad \text{III-11}$$

Ou $E(v)$ est l'énergie totale par cellule unitaire correspond à la constante hydrostatique de la pression, $\theta_D(V)$ est la température de debye, et A_{vib} est la vibration de l'énergie libre.

Selon le modèle de debye quasi-harmonique de la densité des états de phonons on peut écrire : A_{vib} [22] :

$$A_{\text{vib}}(\theta_D, T) = Nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{III-12}$$

Ou n est le nombre d'atomes par unité de formule K_B est la constante de Boltzmann, $D(\theta_D/T)$ qui représente l'intégrale de debye.

Pour un solide isotrope θ_D est exprimé par : [21-23]

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{III-13}$$

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ou M est la masse moléculaire par cellule unitaire et B_S est le module de mesure de la compressibilité adiabatique du cristal, qui approximé par une compressibilité statique comme suit : [24]

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{III-14}$$

$f(\sigma)$ et B_S sont données par réfs. [25-26]

L'équation de GIBBS G^* en fonction de (V, P, T) peut être minimisé par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{III-15}$$

D'après l'équation III-15 nous obtenons l'équation thermique (EOS) $V(P, T)$ la capacité thermique du volume constant C_V et le coefficient thermique de dilatation α sont donnés par : [27]

$$C_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{(3\theta_D)}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right] \quad \text{III-16}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad \text{III-17}$$

Ou γ est le paramètre de Gruneisen, est définit come suit :

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad \text{III-18}$$

Pour étudier les propriétés thermiques du composé **MnNiCuSb** 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 et équipé du numérique EOS 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

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

de 0 à 1000 K on utilisant la LDA, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

III.5.1. Volume de la maille primitive et le Module de compressibilité :

Dans la Figure III.5 nous présentons le schéma du volume normalisé, température de MnNiCuSb à plusieurs pressions. 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 100 K. De l'autre côté, avec l'augmentation de pression P, le volume diminue à une température donnée. L'effet de l'augmentation de la température sur le paramètre de maille est le même que la diminution de la pression.

La Figure III.6 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 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente pour $T > 100$ K. La compressibilité augmente avec l'augmentation de la température à une pression donnée et à une diminution de pression, à une température donnée. À $T=0$ K et une pression nulle, $B = 199$ GPa.

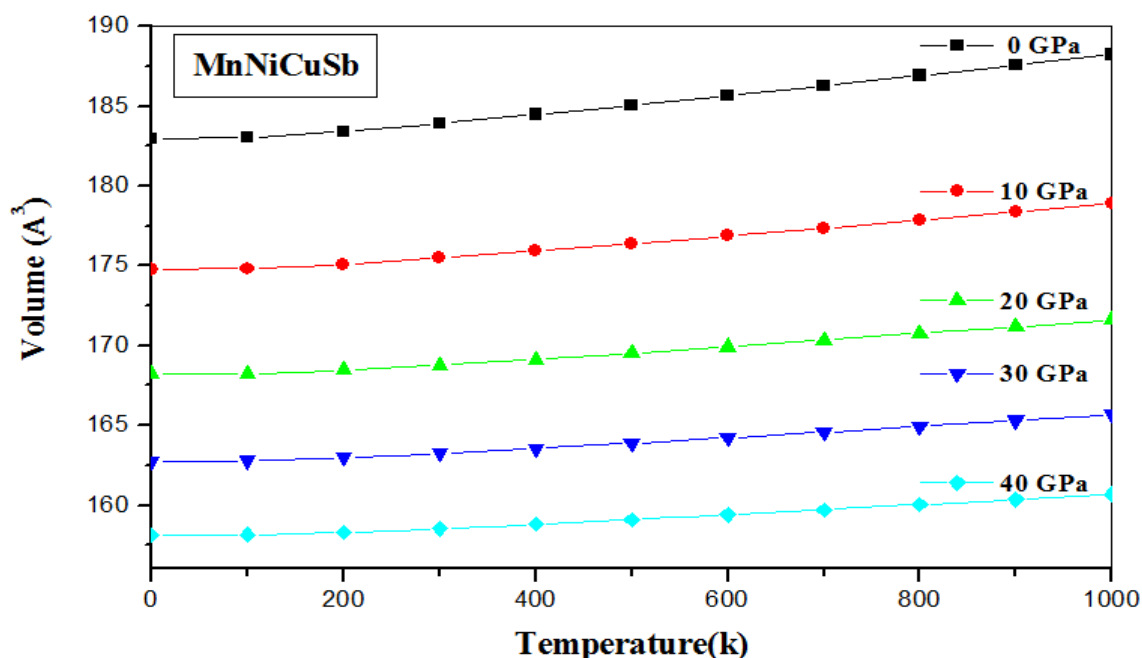


Figure III.5 : Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions pour MnNiCuSb.

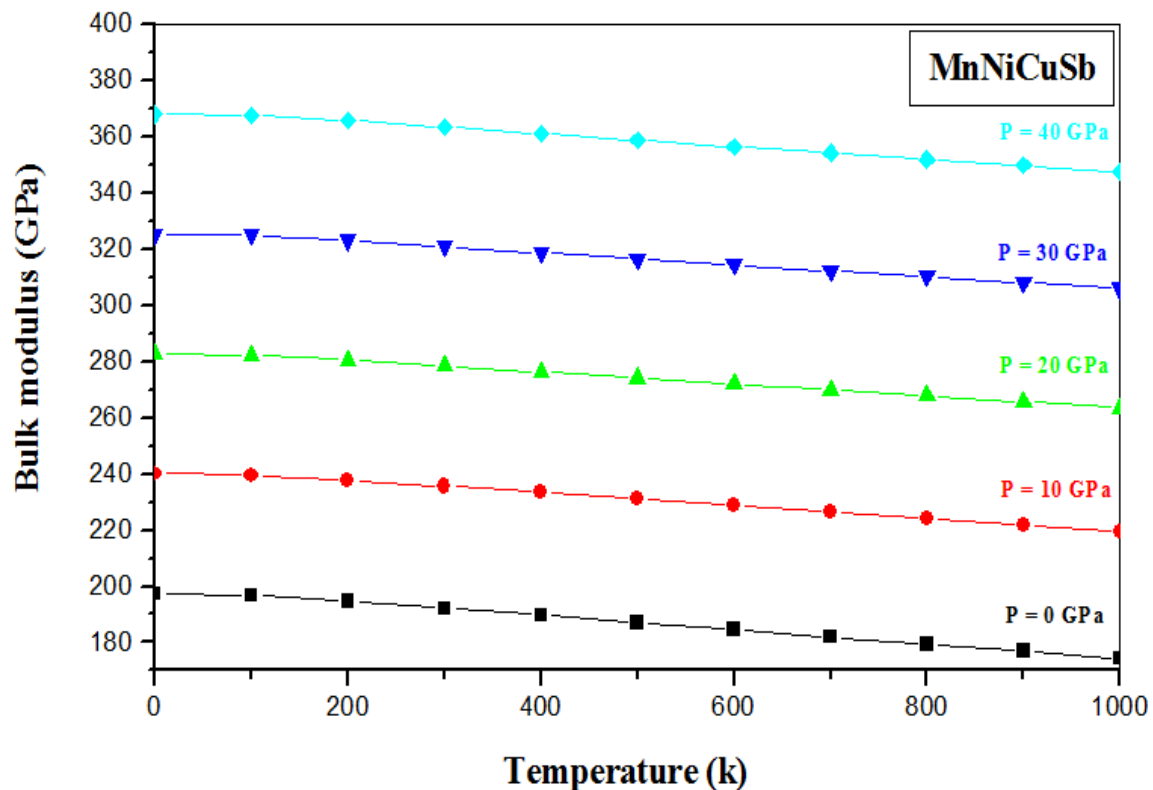


Figure III. 6 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour **MnNiCuSb**.

III.5.2.Capacité calorifique :

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance, non seulement décrit ses propriétés vibratoires mais elle est nécessaire pour de nombreuses applications. Deux cas limites bien connus pour cette grandeur et qui sont correctement décrits par la théorie de l'élasticité [19]. A haute température, la capacité calorifique à volume constant C_V ne dépend pas beaucoup de la température et tend vers la limite de Dulong-Petit [20], ceci est vrai pour tous les solides à des températures élevées. A des températures suffisamment basses, C_V est proportionnelle à T^3 [19].

La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 40 GPa est représentée sur la **Figure III. 7**. Il se trouve que lorsque $T < 300$ K, la capacité calorifique C_V augmente avec l'augmentation de la température. A plus haute température ($T > 300$ K) C_V tend vers la limite Petit et Dulong, qui est

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

commun à toutes les matières solides à haute température. A haute température s'approche de $99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

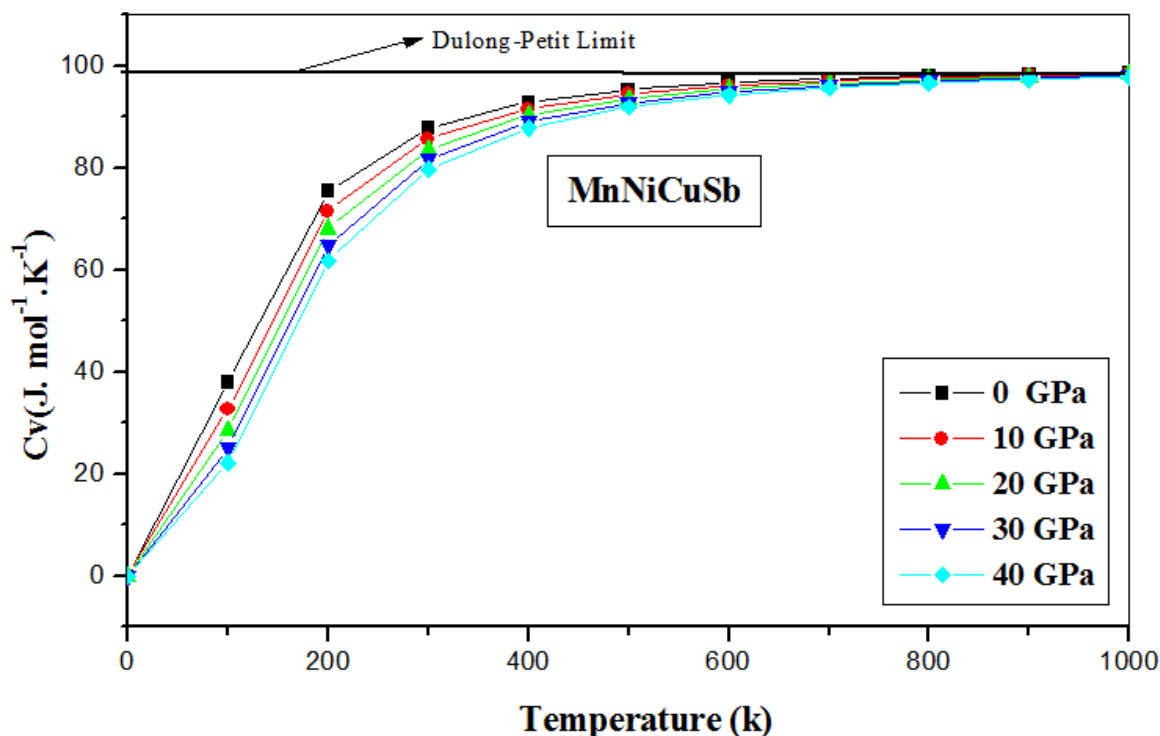


Figure III.7 : Variation de la capacité calorifique C_v a volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour **MnNiCuSb**.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage **MnNiCuSb** est montrée sur la **Figure III. 8**. Lorsque la température augmente, les variations de C_p sont similaires à celles de C_v précisément aux basses températures. Aux hautes températures, C_p se comporte différemment par rapport à C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante. L'effet de la pression sur la capacité calorifique à pression constante C_p est similaire à celui de C_v .

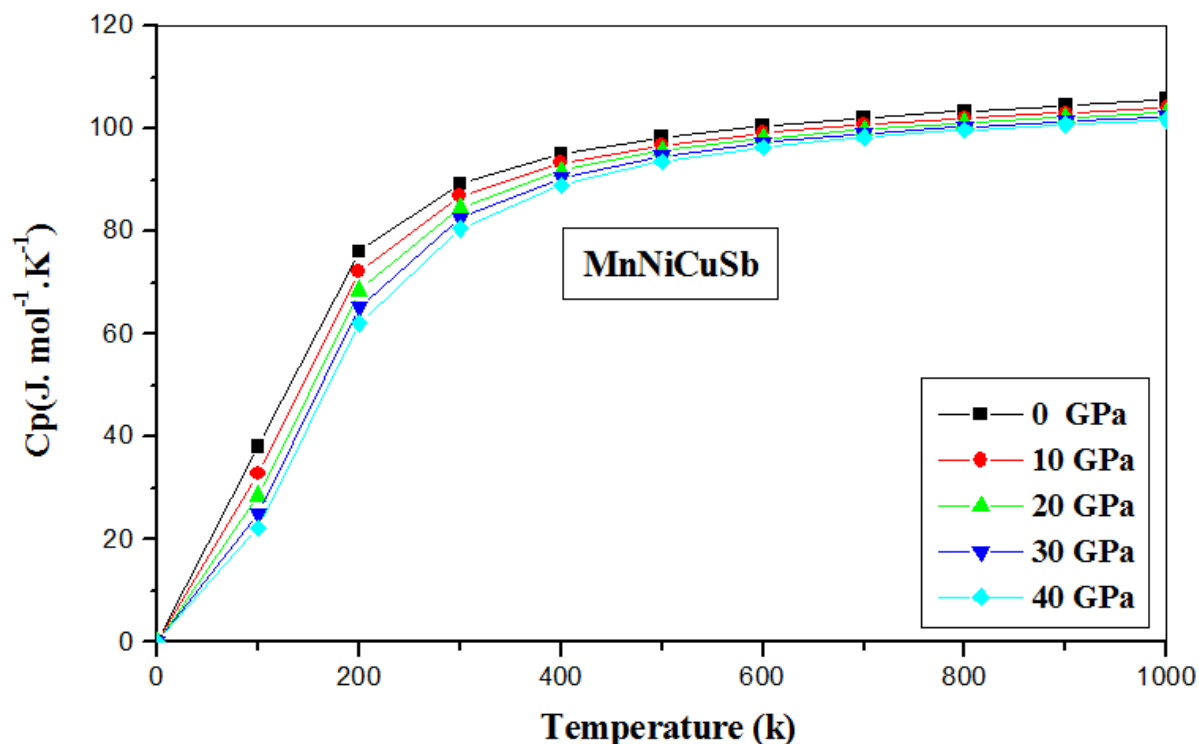


Figure III.8 : Variation de la capacité calorifique C_p a pression constante constant en fonction de la température à différentes pressions pour **MnNiCuSb**.

III.5.3.Coefficient de dilatation thermique :

Dans un solide, les atomes possèdent une énergie thermique et vibrent autour de leur position moyenne. Cette vibration dépend de la température mais aussi du voisinage des atomes, plus précisément du potentiel créé par les atomes environnants. À basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon harmonique : pour des températures proches de $T = 0$ K, les atomes restent centrés sur leur position moyenne r_0 . Ce n'est plus le cas pour des températures élevées : l'anharmonicité des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre, en général la pression ou la température, mais également la concentration. Comme le coefficient de dilatation thermique a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire. Dans **la Figure (III.9)**, on présente 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. À une pression donnée le coefficient thermique α augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 300 K. Au-dessus de cette température, α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée. A la pression zéro et 300 K, le coefficient de dilatation thermique α est de 2.9K^{-1} .

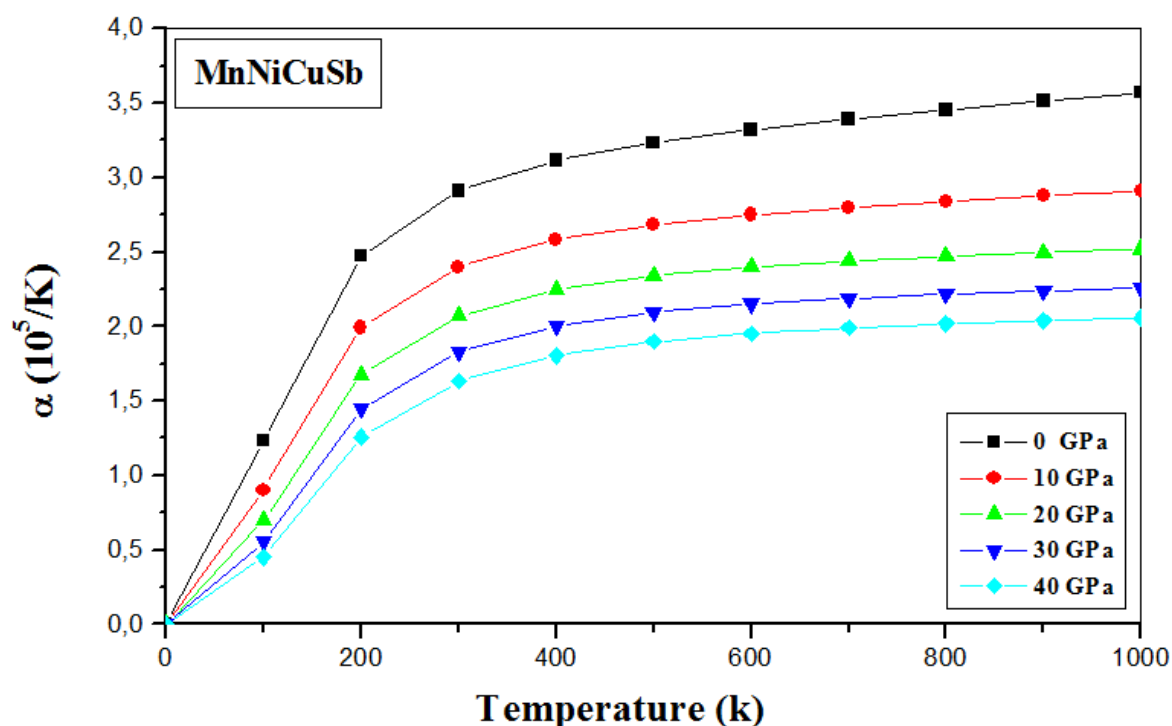


Figure III.9 : Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour MnNiCuSb.

III.5.4. Température de Debye :

La Figure (III.10) montre l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions. On voit que θ_D est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression. En confrontant cette courbe à celle III.6. Relative au module de compressibilité, nous remarquons un comportement similaire c'est-à-dire à θ_D et B évoluent de la même manière. L'augmentation de la compressibilité mène à la décroissance de la température, ce

résultat est en accord avec le fait qu'un matériau dur possède une température de Debye élevée. Notre calcul de θ_D à pression nulle et la température ambiante est égale à 490K. Cela pourrait être une indication que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de calcul temps.

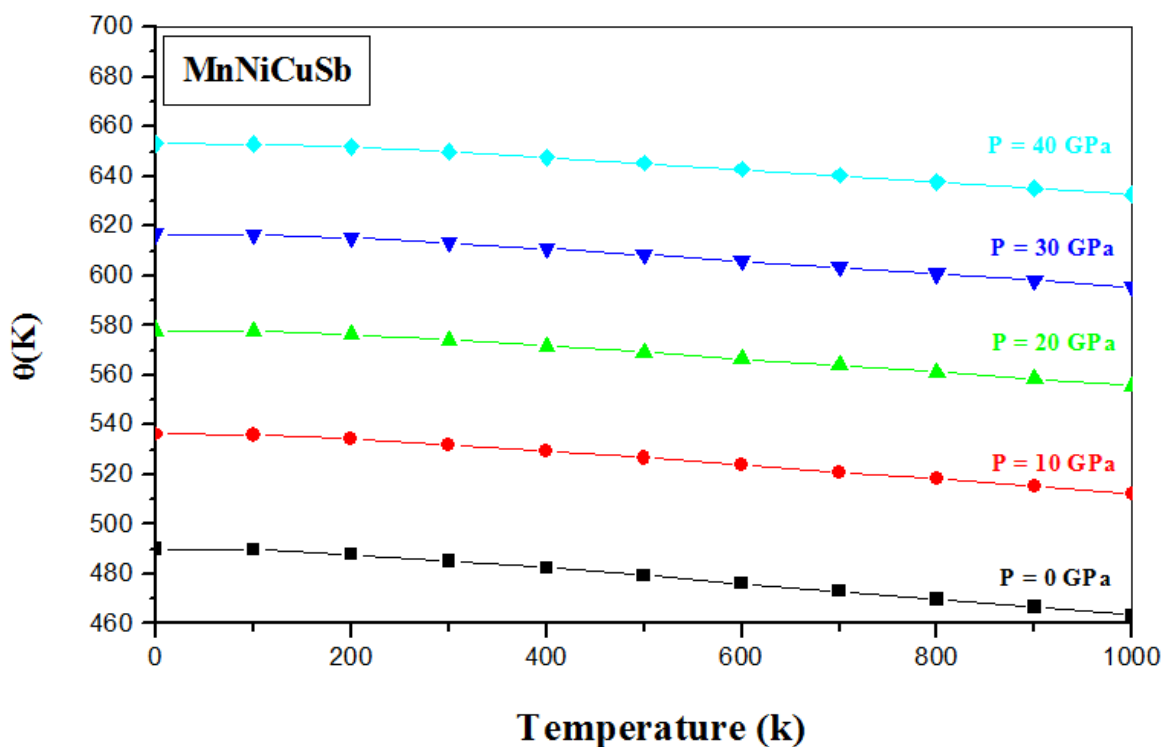


Figure III.10 : Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour MnNiCuSb.

III.5.6. Les énergies de Gibbs (G) :

La figure (III.11) montre l'évolution de l'énergie de Gibbs G avec la température à plusieurs pressions. On remarque que l'énergie de Gibbs est à peu près constant de 0 à 200 K et décroît linéairement lorsque la température augmente pour $T > 200$ K. L'énergie de Gibbs G diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et à une augmentation de pression, à une température donnée.

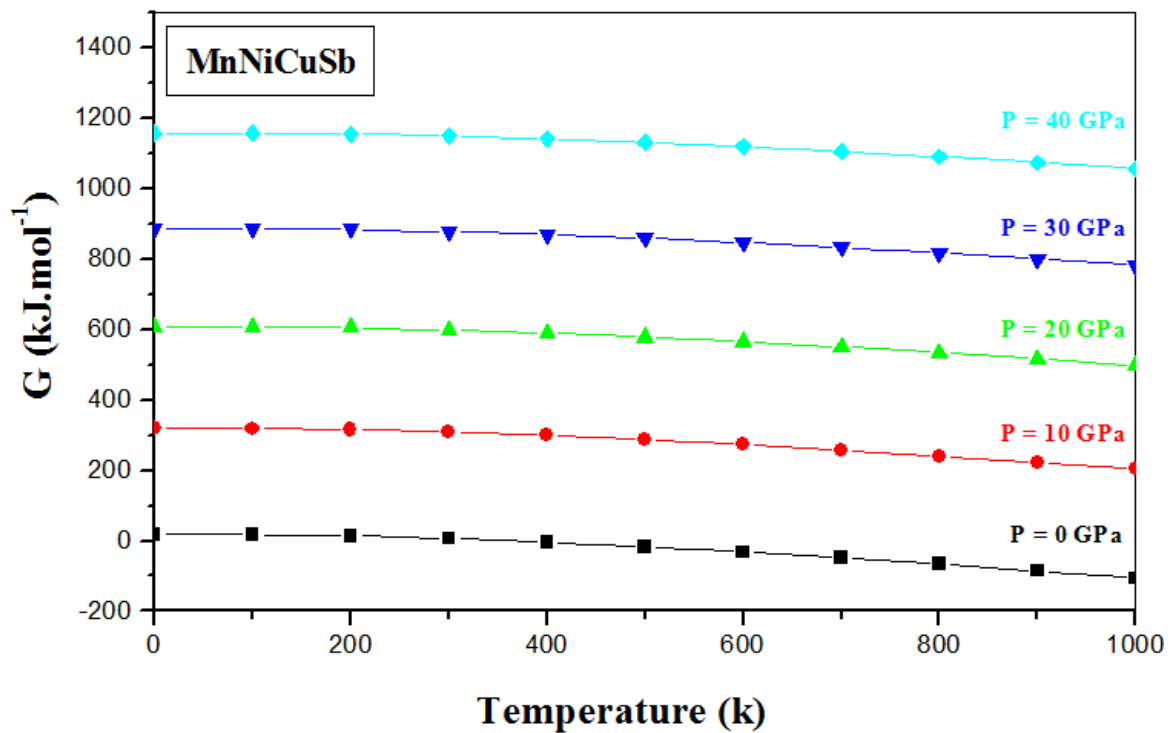


Figure III.11. Variation de l'énergie de Gibbs G en fonction de la température à différente pression pour MnNiCuSb .

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III- RÉFÉRENCES:

- [1]: R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [2]: S.Y. Savrasov Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach. Phys Rev B. 1996; 16470-16486
- [3]: S. Savrasov, D. Savrasov. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. Phys. Rev. B 46 (1992) 12181-12195.
- [4]: J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 82, (1999), 2544.
- [5]: J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, vol.77, (1996) 3865.
- [6]: J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [7]: J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [8]: R. Wentzcovitch, M. L. Cohen and Pui K. Lam, Phys. Rev. B. 36, 6058 (1987)
- [9]: D.M. Teter, MRS Bulletin 23 (1998) 22.
- [10]: Lakhan Bainsla, K. G. Suresh “Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications” APPLIED PHYSICS REVIEWS 3, 031101 (2016).
- [11]: F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [12]: S. T. Li, Z. Ren, H. Z. Luo, X. H. Zhang, Y. Liu “Electronic structure and half-metallicity in Heusler alloys Fe_2YB ($Y=Ti, V, Mn, Cr$)” Physica B 407 (2012) 1275–1278.
- [13]: Zeba Haque, Gohil S. Thakur, Somnath Ghara, L.C. Gupta, A. Sundaresan, A.K. Ganguli “Structural and magnetic properties of a new and ordered quaternary alloy $MnNiCuSb$ (SG: F43m) Journal of Magnetism and Magnetic Materials 397 (2016) 315–318.
- [14]: Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$: Méthode de premier principe. Me CHABIRA née AMARI Malika. D_Sphy_AMARI_Malika 2019
- [15]: C. Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986).

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

- [16]: M.J.Mehl, J.E. Osburn, D.A.Papaconstantopoulos, and B.M.Klein, Phys. Rev. B 41 10311 (1990).
- [17]: M.J.Mehl, B.M.Klein and D.A.Papaconstantopoulos, in J.H.West-Brook, R.L.Fleisher (Eds), Principles intermetallic Compounds, Vol.1, Willey, New York, Chapter (1995).
- [18]: Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de l'alliage heusler Fe_2VB / sekmache abelkader hichem (<http://pmb-int.cuniv-aintemouchent.dz>)
- [19]: J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. **31** (2001) 1.
- [20]: S.F. Pugh, Philos. Mag. **45** (1954) 823.
- [21]: M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña; GIBBS: Isothermalisobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasiharmonic Debye model; Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).
- [22]: M. A. Blanco, A. M. Pendas, E. Francisco, J. M. Recio, and R. Franco; Thermo dynamical properties of solids from microscopic theory: Applications to MgF_2 and Al_2O_3 ; J. Molecular Structure Theochem. 368, 245 (1996).
- [23]: M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, and A. M. Pendas; First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides; Phys. Rev. B 66, 144112 (2002).
- [24]: S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, and M. L. Cohen; Ab initio calculation of pressure coefficients of band gaps of silicon: Comparison of the local-density approximation and quasiparticle results; Phys. Rev. B 39, 7840 (1989).
- [25]: E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, and A. M. Pendas; Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF_2 ; J. Phys. Chem. 102, 1595 (1998).
- [26]: E. Francisco, M. A. Blanco, and G. Sanjurjo; Atomistic simulation of SrF_2 polymorphs; Phys. Rev. B 63, 094107 (2001).
- [27]: R. Hill; The elastic behavior of a crystalline aggregate; Proc. Phys. Soc. London A 65, 349 (1952).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, on a utilisé une méthode ab-initio dite méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamique de l'alliage **MnNiCuSb** Dans sa version LDA (approximation de la densité locale) aussi bien que dans sa version LSDA (Approximation de la Densité Locale de Spin).

1. Notre calcul du paramètre du réseau de ce composé **MnNiCuSb** est raisonnablement en bon accord avec les résultats expérimentaux avec une très légère sous-estimation en raison de l'utilisation de la LDA et LSDA.
2. Dans le cas de l'alliage **MnNiCuSb** la remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin-down. ce qui signifie que le système présente un caractère métallique.
3. Nos constants élastiques obtenus obéissent à ces conditions de stabilité, la valeur calculée de A , indique que **MnNiCuSb** est un matériau qui présente un comportement anisotrope. Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0,29, ce qui suggère une plus forte contribution ionique intra-atomique de liaison pour ce composé.
4. Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, les dépendances du volume, module de compressibilité, les capacités calorifiques et de la température de Debye sur la température et la pression ont été obtenues avec succès. Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale

Perspectives

Il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres approximations comme la **LDA+U**, **LSDA+U**, **GGA+U** afin d'améliorer certains de nos résultats.
- Prédire l'évolution des propriétés structurales, électroniques et magnétiques en fonction de la température ($T \neq 0K$).
- Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des alliages Heusler quaternaires et sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.

Abstract:

The subject of the thesis focuses on the study of structural properties, as part of a first principal study. We calculated the elastic, thermodynamic, electronic and magnetic properties for the **MnNiCuSb** using the Full Potential linear muffin-tin-orbital method (FP-LMTO). This method is based on density functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) and its LSDA correction using the Perdew parameters. The calculated properties are in good agreement with the available experimental results. From the results of the calculated properties, we find that our material **MnNiCuSb** has a metallic behavior. It is mechanically stable. It is anisotropic and it is fragile manner.

Keywords:

FP-LMTO; **MnNiCuSb** ; structural properties; elastic properties; Thermodynamic properties; electronic properties; Magnetic properties; Debye temperature.

Résumé:

Le sujet de la thèse s'intéresse, dans le cadre d'une étude de premier principe, à l'étude des propriétés structurales. Nous avons calculé les propriétés élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques pour la **MnNiCuSb** en utilisant la méthode **FP-LMTO**. Cette méthode se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA) et sa correction LSDA en utilisant les paramètres de Perdew. Les propriétés calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. D'après les résultats des propriétés calculées, nous constatons que notre matériau **MnNiCuSb** a un comportement métallique. Il est stable mécaniquement. Il est anisotrope et il est fragile.

Mots clefs : FP-LMTO ; **MnNiCuSb**; propriétés structurales ; propriétés Élastiques ; propriétés thermodynamiques ; propriétés Electroniques ; propriétés Magnétiques ; Debye température.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، خصائص المرونة و الخصائص المغناطيسية للمركب **MnNiCuSb** باستعمال طريقة **FP-LMTO** و التي تركز على نظرية كثافة الدالية (DFT). في هذه النظرية قمنا باستعمال تقريب كثافة الموضع (LDA) لأجل حد كمون التبادل و الترابط (XC). لقد قمنا بدراسة تأثير معامل التركيز على ثابت الشبكة، ثابت الصلابة فاصل الطاقة. تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام النموذج ديبي المدمج في برنامج جيبس ، و تحديد حجم الخلية الأولية ، معامل الانضغاطية ، درجة ديبي ، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط و معامل التمدد. علاوة على ذلك ، هناك تطابق مرضي بين نتائج المحصل عليها و بين النظرية المتوفرة .

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، الإلكترونية المكانية، المغناطيسية و الحرارية، درجة ديبي ، مركب **MnNiCuSb**.