

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par* SEHOUL BAGHDAD

*Spécialité :* Sciences physiques

*Option :* Sciences des matériaux

*Intitulée*

Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux  
à base de terre rares méthode de premier principe

*Soutenue le*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** M<sup>elle</sup>. BOUFADI FATIMA ZOHRA

M.C.A U-D-L -SBA-

**Examineurs :** M<sup>me</sup>. TAYEBI NADJIA

M.C.A U-D- L -SBA-

Mr. BENSAID DJILLALI

M.C.A C.U. Ain Temouchent

M<sup>elle</sup>. BOUDIA KALTOUMA

M.C.A C.U. Tissemsilt

Mr. ARBOUCHE OMAR

Prof U. de Saida

**Directeur de thèse :** Mr. AMERI MOHAMMED

Prof U-D- L -SBA-

*Année universitaire : 2018/2019*

# Remerciement

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

Avant de commencer la présentation de ce travail, je profite l'occasion pour remercier du fond du cœur toute personne qui a contribué de près ou loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Mr **MOHAMMED AMERI** mon directeur de thèse, j'ai été très particulièrement sensible à l'intérêt qu'il a porté a mon travail ainsi qu'a ses nombreux conseils, tout comme à l'autonomie et à la totale confiance qu'il m'a accordée durant toute la période de réalisation de ce travail. Travailler avec une personne de sa qualité et de son tempérament ne peut être que bénéfique ,tout sur le plan scientifique que le plan humain. Je lui souhaite de nombreuses réussites scientifiques.

Je remercie vivement le docteur **BOUFADI FATIMA ZOHRA** d'avoir accepté d'honorer et de présider le jury de cette thèse. L'adresse également mes sincères remerciements à docteur **TAYEBI NADJIA** d'avoir accepté de faire partie du jury et examiner ce travail.

Je tiens à remercier le docteur **BENSAID DJILLALI** de centre universitaire de Ain Temouchent d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du Jury.

Un remerciement particulier au docteur **BOUDIA KALTOUMA** qui a pris la peine de venir du centre universitaire de Tissemsilt et d'avoir accepter d'examiner ce travail et d'en être membre de jury.

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

# Dédicace

*Grâce à dieu seul le tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à:*

*Mes très chers parents, pour leurs soutiens, patiences et leurs sacrifices durant toutes mes années d'études.*

*A mes deux frères Mohammed, Youcef.*

*A mes sœurs.*

*Aux fils de ma sœur Anfal et Abed Eldjalil.*

*A toutes mes amis pour leur conseils et leurs encouragement*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou loin à la réalisation de ce travail, qu'il trouvent ici la traduction de notre gratitude et de notre reconnaissance.*

## Table des Matières

Liste des Figures	iii
Liste des Tableaux	v
Introduction générale	1
Références	5

### Chapitre I Généralité sur les skutterudites à base terres rares

#### Partie I Les éléments des terres rares

I.1 Généralité sur les terres rares	7
I.1.1 Historique	7
I.1.2 Définition	7
I.1.3 Configuration électronique des terres rares	8
I.1.4 Propriétés fondamentales des terres rares	9
I.1.5 Application des terres rares	11
I.1.6 Ressources	14
I.1.6.1 Gisement primaires	14
a. Gisement associés aux carbonatites	14
b. Gisement associés aux roches ignées alcalines	14
I.1.6.2 Gisement secondaires	14
I.1.6.3 Principaux minerais	15
I.1.7 Toxicité des terres rares	15
I.2 L'euporium	16
I.2.1 Histoire de L'euporium	16
I.2.2 Définition	17
I.3 Domaine d'application de l'euporium	17

#### Partie II Les Skutterudites

2.1 1 Introduction	18
2.2 Les Skutterudites	19
2.2.1 Structure Cristalline de Skutterudites binaire et remplie	19
a. Structure Cristalline des Skutterudites binaire	19
b. Structure Cristalline des skutterudites Remplies RM <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	20
2.2.2 Les Caractéristiques des skutterudites remplies RM <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	22
2.3 Phénomènes anormaux dans les skutterudites remplies	23
Références	25

### Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1 Introduction	30
II.2 Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	30
II.2.1 Equation de Schrödinger	31
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	32
II.2.3.1 Approximation de Hartree (des électrons libres)	32
II.2.3.2 Approximation de Hartree- Fock	33
II.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	34
II.2.4.1 Théorème de Hohenberg-Kohn	34
II.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham	36
II.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation	38
II.2.4.3.a Approximation de la densité locale (LDA)	38
II.2.4.3.b Approximation du gradient généralre (GGA)	39

II.2.4.3.c Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin ( SGGA)	40
II.2.4.4 Résolution de l'équation de Kohn-Sham	40
Références	43

### **Chapitre III La Méthode de Calcul FP-LMTO**

III.1 Introduction	45
III.1.1 Approximation de muffin-tin	46
III.1.2 Instruction de base	47
III.1.3 Fonctin de Base	47
III.1.3.a Sphères Muffin- Tin	48
III.1.3.b Transformée de Fourier de la pseudo LMTOs	50
III.4 Fonction lisses de Hankel de base "Smmoth Hankel function "	52
III.1.4.a Propriétés de base	52
III.1.4.b Formalisme des fonction de Hankel lissées	54
III.1.4.c Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	55
III.1.5 Intégrales Analytiques de deux centres	57
III.1.6 Développement autour d'un site	58
III.1.7 Augmentation dans la méthode FP-LMTO	59
III.1.8 Matrice de Chevauchement et Hamiltonien ( Partie- MT)	60
III.1.9 La contribution d'échange et de corrélation	60
III.1.10 Les fonctions d'ondes	61
III.1.11 Calcul de la densité de charge	61
III.1.12 Harmoniques sphériques	62
III.1.13 Augmentation dans la méthode LAPW et LMTO	62
III.1.14 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO	64
Références	66

### **Chapitre IV Résultats et Discussions**

IV.1 Introduction	68
IV.2 Détail de Calcul	68
IV.2.1 Les propriétés structurales du skutterudite $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$	69
IV.2.2 Les propriétés élastiques	72
IV.2.3 Les propriétés thermodynamiques	77
IV.2.3.1 Influence de la température sur le volume normalisé	78
IV.2.3.2 Influence de la température sur le module de compressibilité	79
IV.2.3.3 Influence de la température sur les capacités calorifiques	80
IV.2.3.4 Influence de la température sur la température de Debye	83
IV.2.3.5 Influence de la température sur l'énergie de Gibbs	84
IV.2.4 Les propriétés électroniques	84
IV.2.4.1 structure de bande d'énergie	85
IV.2.4.2 Densité d'état	87
Référence	90

### **Conclusion générale**

Conclusion générale	93
---------------------	----

## Listes des Figures

<b>Figure I.1</b> Les éléments terres rares en vert dans le tableau de Mendeleïev	<b>8</b>
<b>Figure I.2</b> L'euporium solide	<b>17</b>
<b>Figure I.3</b> structure cristalline d'une skutterudite binaire	<b>20</b>
<b>Figure I.4</b> structure cristalline d'une skutterudite remplie X pnictogène(blue) M métal (rouge) atome remplisseur (mauve)	<b>21</b>
<b>Figure I.5</b> la maille de la structure de skutterudite remplie	<b>22</b>
<b>Figure II.1</b> interdépendance des équations de Kohn- Sham.	<b>37</b>
<b>Figure II.2</b> Le Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	<b>42</b>
<b>Figure III.1</b> Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$ , pour des grandes rayons les fonctions lisses et standard coin-cident. Près de l'origine le fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme $r^l$ tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à	<b>53</b>
<b>Figure III.2</b> La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant $V_0$ , la solution l'origine de l'équation de Schrödinger radiale $\Psi_0$ est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que au dessus. le vrai potentiel $V$ commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte $\Psi$ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.	<b>56</b>
<b>Figure III.3</b> Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. tout les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (ligne plus épaisses) les fonctions lisse à la limite de sphère enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère	<b>63</b>
<b>Figure IV.1</b> structure cristalline du Skutterudite $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$	<b>71</b>
<b>Figure IV.2</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .	<b>71</b>
<b>Figure IV.3</b> Graphe représentant les constantes élastiques en fonction de la pression du matériau $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$	<b>76</b>
<b>Figure IV.4</b> la pression et la dépendance de la température du volume par rapport à $V/V_0$ pour $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .	<b>79</b>
<b>Figure IV.5</b> Variation du module de compressibilité $B$ en fonction de	<b>80</b>
<b>Figure IV.6</b> Variation de la capacité calorifique $C_V$ en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .	<b>82</b>
<b>Figure IV.7</b> Variation de la capacité calorifique $C_p$ en fonction de la température à différentes pression pour $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .	<b>83</b>
<b>Figure IV.8</b> Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .	<b>84</b>
<b>Figure IV.9</b> Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pression pour $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .	<b>85</b>

<b>Figure IV.10</b> Structure de bande électronique du EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> spin-up et spin down calculées avec LSDA.	<b>86</b>
<b>Figure IV.11</b> Densité d'états totales de EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> avec polarisation de spin-up et spin down.	<b>87</b>
<b>Figure IV.12</b> La densité d'état partielle de EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> avec polarisation de spin-up	<b>88</b>
<b>Figure IV.13</b> La densité d'état partielle de EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> avec polarisation de spin down.	<b>88</b>

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Configuration électronique des terres rares et de leurs ions trivalents.	<b>9</b>
<b>Tableau IV.1:</b> le nombre des ondes planes utilisées (NPW), énergie de cut-off (Ryd) et le rayon de la muffin-tin sphère (MTS) (a.u).	<b>70</b>
<b>Tableau IV.2:</b> le paramètre de réseau $a_0$ , le module de compressibilité sa dérivée première et les paramètres internes $y$ et $z$ du $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$	<b>72</b>
<b>Tableau IV.3</b> Les constantes élastiques CIJ (en GPa), le module de compressibilité $B$ , le module de cisaillement $G$ , le module de Young $E$ , le coefficient de Poisson $\nu$ , le paramètre d'anisotropie $A$ , et le rapport de Paugh pour différentes pression hydrostatique.	<b>75</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction Générale

Un des buts primaires de la recherche en physique des matériaux est le développement et l'amélioration des matériaux aux propriétés nouvelles. L'exemple d'une telle propriété est la puissance thermoélectrique d'un matériau. Les matériaux thermoélectriques améliorés ont pu révolutionner les industries de la réfrigération et de la génération d'électricité. Actuellement, des matériaux thermoélectriques sont employés en tant que "refroidisseurs" utilisés dans le refroidissement de petits dispositifs comme les composants d'ordinateurs, ou pour la production d'électricité dans les sondes spatiales. Le but de la recherche thermoélectrique récente consiste en la découverte de nouveaux matériaux possédant une grande puissance thermoélectrique.

Historiquement, la thermoélectricité n'apparut qu'avec le physicien allemand Thomas Johan Seebeck. Ce dernier publia un article en 1822 le décrivant comme étant un nouveau phénomène magnétique [1]. Dans son expérience, l'aiguille métallique d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de nature différentes liés par des jonctions à leurs extrémités et soumis à un gradient thermique. C'était la première observation du phénomène thermoélectrique. Il a essayé en vain de rapporter ce phénomène au champ magnétique terrestre et à la différence de température entre les deux jonctions. La raison naturelle en est que le phénomène s'est avéré ne pas être d'origine magnétique. Cet effet est connu depuis comme « effet Seebeck ».

Même s'il avait découvert le phénomène, Seebeck ignorait toujours tout sur son origine qui réside dans le fait qu'un matériau placé dans un gradient de température développera un gradient d'électricité. L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

Environ une décennie plus tard, en 1835, le physicien français Jean Charles Athanase Peltier découvre qu'une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de natures différentes soumis à un courant électrique [2], mais ne réalise pas que ceci a été lié à l'effet de Seebeck.

L'accouplement entre la chaleur et les courants électriques dans un solide a fasciné d'autres scientifiques comme Heinrich Lenz. Ce dernier arrive à expliquer l'effet Peltier (1838) [3]. Il réalise également une fabuleuse expérience où il place une goutte d'eau sur une jonction des fils en métaux de Bismuth (Bi) et d'Antimoine (Sb), le passage d'un courant

électrique par la jonction dans une direction fait geler l'eau, tandis que le renversement de direction du courant fait fondre la glace rapidement. Un réfrigérateur thermoélectrique a été ainsi créé [4]. Ce phénomène est resté une simple curiosité jusqu'au début des années 50 où l'on a constaté que les semi-conducteurs pouvaient augmenter l'efficacité des dispositifs thermoélectriques à des valeurs qui permettent leur utilisation pratique dans les applications spécialisées dans lesquelles la fiabilité est plus importante que l'intérêt économique [5]

En 1851, Le physicien anglais William Thomson (qui sera connu plus tard sous le nom de Lord Kelvin) établit le rapport entre les effets de Seebeck et de Peltier et arrive même à prévoir un troisième effet thermoélectrique qui sera connu comme effet de Thomson [6]. Cet effet se rapporte à la production -ou à l'absorption- de chaleur provoquée par le passage d'un courant dans une portion de conducteur, en présence d'une différence de température entre les extrémités du tronçon. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier et l'effet Thomson est que ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. Thomson pouvait observer alors cet effet expérimentalement suivant ses prévisions.

Rayleigh a considéré la première fois l'utilisation des matériaux thermoélectriques pour produire de l'électricité en 1885. Il tenta pour la première fois mais sans succès, de calculer l'efficacité d'un générateur thermoélectrique. En 1909 Altenkirch pouvait dériver correctement un prétendu "facteur de mérite" pour l'efficacité au générateur thermoélectrique [7,8]. Il a constaté que les bons générateurs thermoélectriques ont un grand effet de Seebeck (c-à-d, un grand coefficient de Seebeck,  $S$ ), une basse résistivité électrique  $\sigma$  (pour réduire au minimum le chauffage de Joule) et une basse conductivité thermique  $\kappa$ . Sa formule pour le facteur de mérite  $Z = \sigma S^2 / \kappa$  sert toujours dans la mesure de l'efficacité des matériaux thermoélectriques employées aussi bien dans la production d'électricité que dans la réfrigération [9].

Avant 1949, la plupart des travaux dans la thermoélectricité portaient sur des conducteurs en métal régis par la loi de Wiedemann-Franz, qui relie la résistivité électrique à la conductivité thermique des métaux ( $\kappa = \sigma L_0 T$ , où  $T$  est la température absolue et  $L_0$  est une constante). Cependant, en 1949, Loffe a commencé à étudier intensivement les matériaux thermoélectriques à semi-conducteurs [10]. Il se rendit compte que les meilleurs matériaux thermoélectriques pour la génération de l'électricité et de la réfrigération étaient les semi-conducteurs et non les conducteurs classiques. Loffe suggéra que l'effet thermoélectrique pourrait être employé un jour pour la réfrigération à semi-conducteurs [3]

Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression-détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement, et le titre d'un article résume fort bien la fin cette période de recherche: "Thermoélectricité, La percée qui n'a jamais abouti" [11].

Plus récemment, depuis le début des années 1990 un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre, et la volonté de développer des sources d'énergie alternatives. Les deux principaux axes de recherche suivis concernent d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (puits quantiques, nanofils, nanograins, couches minces..) et d'autre part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes. Parmi les nouveaux matériaux développés figurent les Skutterudites. Celles-ci possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 600K-900K, et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. Elles sont également très étudiées pour leurs propriétés physiques et magnétiques variées.

Les skutterudites sont également une famille extrêmement riche. Leurs propriétés physiques intéressent à la fois le physicien en raison de la grande diversité des phénomènes qui se manifestent à basse température. En effet, une très large variété d'état magnétique et électronique a pu être mise en évidence dans ces composés; propriétés supraconductrices [12-14], semi conducteur [15], comportement de fermions lourds [16], non liquide de Fermi [17], magnétique à longue distance [18] mais aussi l'ingénieur en raison du fort potentiel de certaines skutterudites semi-conducteurs pour des applications en génération d'électricité. La recherche autour des composés skutterudites a de nouveaux phénomènes physiques exotiques à basse température. Elle conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de conduction comme elle a positionné ces matériaux comme des candidats potentiels dans des dispositifs thermoélectriques. Ces résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux. Dans ce contexte, le plan de travail va être présenté dans ce qui suit:

Le premier chapitre est consacré à la description des terres rares d'une part et d'autre part aborde des généralités sur les skutterudites et leurs propriétés.

le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19-20] formulée par Hohenberg, Kohn et Sham qui ont fourni les fondations pour des calculs précis. On présente l'équation de Schrödinger, les différentes approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, les équations de Kohn et Sham, Les approximation de la densité locale utilisée lors de la détermination du terme d'échange et de corrélation de l'énergie et la méthode de la résolution des équations.

une description détaillée de la méthode FP-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité est présenté dans le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre nous permis de faire une interprétation des résultats obtenus d'après une étude par simulation numérique de skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$

Enfin nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

## Références

- [1] T Seebeck, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften Wu Berlinm 265(1822-1823).
- [2] J Peltier, Annu.Chem.LV1,371(1834).
- [3] A Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch,(1957).
- [4] B C Sales, D Mandrus and R K Williams, Science 272,1325(1996).
- [5] H J Goldsmid, Electronic Refrigeration (Pion,London,1986).
- [6] W Thomson, Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 91 (1851).
- [7] E Altenkirch,Physikalische Zeitschrift 10, 560 (1909).
- [8] E Altenkirch, Physikalische Zeitschrift 12, 920 (1911).
- [9] D Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, Chapter Introduction,CRC Press,(1995).
- [10] A Ioffe, Energeticheskic Osnovy Thermoelekticheskikh Beterei iz Poluprovoduikov, Acaddemy of Sciences of the USSRm(1949).
- [11] C J Lynch."The Breakthrough that never came". Press p47-57. 7 Even M.I.IT. (1972).
- [12] G P Meisner.«superconductivity and magnetic order in ternary Rare earth transition metal Phosphides». Physica B (1981);108:763.
- [13] I Shirotnani, T Uchiumi, K Ohno, C Sekine, Y Nakazawa, K Kanoda, S Todo, T Yagi.«Superconductivity of filled Skutterudites La Ru<sub>4</sub>As<sub>12</sub> and PrRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub> ». Phys.Rev.B(1997);56:7866.
- [14] E D Bauer, N A Frederick, P.-C.Ho,V S Zapf, M B Maple.«Superconductivity and heavy fermion behavior in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>».Phy.Rev.B(2002);65:100506.
- [15] I Shirotnani, T Uchiumi, C Sekine, M Hori, S Kimura, N Hamaya,J.«Electrical and Magnetic Properties of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Ru<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and CeOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with the skutterudite structure».Solid StateChem.(1999);142:146.

- [16] D E Bauer, A Slebarski, E J Freeman, C Siirvent, M B Maple.«Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ ».J.Phy.:Condens.Matter (2001);13:4495.
- [17] N Takeda, M Ishikawa, J.«The effect of La substitution and magnetic field on non-Fermi-liquid behaviour in  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  ».Phys:Condens.Matter(2001);13:5971.
- [18] M S Torikachvili, et al.,J.Magn.Magn.Mater.(1986),54-57:365.
- [19] P Hohenberg and W Kohn, Phys.Rev.B864,136 (1964).
- [20] W Kohn and L J Sham,Phys.Rev.140,A1133(1965).

# CHAPITRE

# I



## Partie I: Les éléments des terres rares

### I.1 Généralité sur les terres rares:

#### I.1.1 Historique:

L'histoire de la découverte des terres rares est une des plus longues et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimique. Le premier minerai de terre rare « Cérite» a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé du tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la « Cérine». En 1794, Johan Gadolin avait découvert la première terre rare, dénommée d'abord « Ytterbia», puis « yttria». L'étude de la Cérine et de l'Yttria montra par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus, mais chimiquement analogues [1].

Le dernier élément à en être isolé, fut le lutétium, en 1907. Leurs usage ont été très limités jusque dans les années 1960 ( ferrocérium des pierres à briquet), puis divers usages technologiques ont commencé à apparaître dans les années 1970 ( europium pour les écrans cathodiques couleurs , lasers, etc ...) puis se sont diversifiés et étendus.

#### I.1.2 Définition:

Les terres rares sont un groupe de 17 élément chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev ( Figure I.1). Elles rassemblent 15 lanthanides ( le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique. Cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f [2]

On les appelle des terres rares « rares» parce qu'elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables. Certains élément, dont le cérium, atteignent même une abondance relative comparable à celle du cuivre. Leur qualificatif de «rare» a pour origine plutôt des difficultés technologiques à les extraire et à les purifier, car il y a peu d'exploitation et d'usines de traitement pour répondre à la demande mondiale. De plus, il ne

s'agit pas d'une «terre» mais bien de métaux présents naturellement sous forme d'oxydes d'apparence terreux historiquement confondre avec terres. En somme, les terres rares ne sont ni «rares» ni des «terre» [3]

1		atomic number										18																							
1		2		Symbol										10																					
1.007 - 1.009		4		standard atomic weight										20.18																					
3		4												5		6		7		8		9		10											
Li		Be												B		C		N		O		F		Ne											
6.938 - 6.997		9.012												10.80 - 10.83		12.00 - 12.02		14.00 - 14.01		15.99 - 16.00		19.00		20.18											
11		12												13		14		15		16		17		18											
Na		Mg												Al		Si		P		S		Cl		Ar											
22.99		24.31												26.98		28.08 - 28.09		30.97		32.05 - 32.08		35.44 - 35.46		39.95											
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
39.10		40.08		44.96		47.87		50.94		52.00		54.94		55.85		58.93		58.69		63.55		65.38(2)		69.72		72.63		74.92		78.96(2)		79.90		83.80	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
85.47		87.62		88.91		91.22		92.91		95.96(2)		101.1		102.9		106.4		107.9		112.4		114.8		118.7		121.8		127.6		126.9		131.3			
55		56		57 - 71		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86	
Cs		Ba		Lanthanoids		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
132.9		137.3		lanthanoids		178.5		180.9		183.8		186.2		190.2		192.2		195.1		197.0		200.6		204.3 - 204.4		207.2		209.0							
87		88		89 - 103		104		105		106		107		108		109		110		111		112													
Fr		Ra		actinoids		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Cn													
Lanthanoids		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																			
		138.9	140.1	140.9	144.2	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.1	175.0																				
Actinoids		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																			
			232.0	231.0	238.0																														

**Figure I.1:** Les éléments terres rares en vert dans le tableau de Mendeleïev [4].

Les éléments terres rares sont souvent subdivisés en deux sous- groupes selon leur masse atomique: d'un côté les terres rares légères, aussi appelées terres cériques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre les terres rares lourdes, dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium. Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisation et de demande différents [2,5]. Les gisements minéraux d'élément terre rare sont souvent riches en terres rares légères ou en terres rares lourdes, mais ne contiennent que rarement les deux catégories en quantité importante. En général, les terres rares sont essentielles dans certains marchés ayant la croissance la plus rapide du monde: l'énergie propre et la haute technologie.

### I.1.3 Configuration électronique des terres rares:

La configuration électronique des terres rares correspond au remplissage des orbitales f, en désignant par [Xe] celle de xénon:  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^n$  où n varie de 1 pour le Lanthane à 14 pour Lutécium (Tableau I.1)

Numéro atomique	Nom	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cérium	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
60	Néodyme	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
61	Prométhium	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
62	Samarium	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
63	Europium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
65	Terbium	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
67	Holmium	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
68	Erbium	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
69	Thulium	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
71	Lutécium	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>

**Tableau I.1:** Configuration électronique des terres rares et de leurs ions trivalents.

### I.1.4 Propriétés fondamentales des terres rares:

Leurs propriétés fondamentales est qu'ils ont des électrons «f» qui se trouvent être, à cause des paramètres associés à leur fonction radiale (n=4) profondément enfouis au cœur de l'atome. Les électrons 4f sont plus proches du noyau de l'atome et sont relativement insensibles à la nature de la liaison chimique y compris dans l'état condensé (liquide ou solide). La conséquence est qu'ils conservent à l'état condensé les propriétés des atomes libres. En pratique, un atome libre dans un plasma, excité dans un arc électrique, va émettre toutes sortes des raies lumineuses. cela se traduit par le fait qu'on observe pour lanthanides, en milieu solide, ou même liquide, en émission et en absorption, des raies fines qui peuvent être mesurées avec une très grande précision. Il faut ajouter que ce sont les seuls éléments de la classification périodique de Mendeleïev qui ont ces propriétés. Voilà ce qui fait l'importance des «terres rares» car on ne trouvera jamais le moyen de faire des transitions monochromatiques avec des raies aussi fines.

Autre point important: à chaque «terres rares» correspond un niveau de base qui commande les propriétés magnétiques de l'atome. A partir de là on peut fabriquer notamment des alliages qui auront des propriétés magnétiques uniques [6]. On pourra en particulier mettre au point des aimants permanents de très grande valeur.

A l'état pur, les lanthanides et l'yttrium, ainsi que le scandium, sont des métaux gris-acier, sauf l'euprotium et l'ytterbium dont la couleur a une tendance jaune pâle. Les lanthanides sont moyennement denses (allant d'une densité de 5.24 pour l'euprotium à 9.84 pour le lutétium). L'yttrium est relativement léger (densité de 4.47). La température de fusion des terres rares s'échelonne de 799 °C (cérium) à 1663 °C (lutétium)

Plusieurs éléments des terres rares ont des propriétés magnétiques remarquables, à l'origine d'une de leurs applications majeures, les aimants permanents de haute performance (Samarium-cobalt et Néodyme-Fer-Bore)

Les propriétés catalytiques des terres rares sont, elles, essentielles au craquage catalytique en lit fluidisé pour le raffinage du pétrole ainsi que pour les convertisseurs catalytiques utilisés dans l'industrie automobile.

Sous forme métallique, les terres rares s'oxydent plus ou moins rapidement à l'air à température ambiante (l'euprotium exposé à l'air ambiant s'oxyde complètement en quelques jours, les terres rares les plus lourdes sont relativement stables à l'air sec). Elles ont toutes une tendance à s'oxyder avec un degré d'oxydation de +III, quelques-unes ayant aussi des degrés d'oxydation +II (Eu, Sm) ou +IV (Ce, Pr, Tb).

Les propriétés chimiques des éléments des terres rares sont remarquablement homogènes, en particulier en solution, où le rayon ionique influe peu.

Les éléments des terres rares ont des propriétés spectrales remarquables, tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence), utilisées dans les applications de luminophores (écrans, éclairage) et de lasers. Les plus utilisés sont les ions d'yttrium, d'euprotium (rouge et bleu), de terbium et de thulium (vert), ainsi que le cérium (jaune) [7]

Les propriétés optiques trouvent aussi une utilité dans l'industrie du verre. De nombreux produits, tels que les lentilles optiques ou les appareils photos numériques, contiennent du verre enrichi aux terres rares. Ces dernières confèrent au verre certaines qualités bien

spécifiques: elles permettent la coloration ou la décoloration du verre, une modification de l'indice de réfraction, l'absorption des rayons ultra-violet [8,9]

### **I.1.5 Applications des terres rares**

Souvent appelés les « germes de la technologie» par les Japonais, les terres rares sont une composante importante de nombreux matériaux de pointe, surtout dans les secteurs de la haute technologie et de l'énergie verte, où une performance robuste, une durabilité et de faibles émissions de CO<sub>2</sub> sont si importantes. En effet, elles sont utilisées dans bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones portables, les téléviseurs à écrans plats, les piles rechargeables, les aimants de haute performance, les pots catalytiques, les alliages magnétiques, les ampoules basse consommation ou même les billets de banque. Elles ont aussi de nombreuses applications médicales. Parmi les nombreuses applications des terres rares on peut citer.

#### **Les aimants permanents:**

Les aimants permanents sont en forte demande en raison de leur puissance, de leur résistance à la chaleur et de leur capacité à maintenir leur magnétisme pendant de très longues périodes. Elles servent alors pour fabriquer les générateurs des grosses éoliennes offshore et les moteurs électriques utilisés dans les véhicules électriques et hybrides. Elles sont utilisées pour l'enregistrement magnétique haute densité et pour les disques durs, les téléphones portables et les haut-parleurs [10]

L'intérêt des aimants à terres rares est que le volume et le poids nécessaires pour une performance magnétique équivalente est bien inférieur à celui des aimants de technologies plus anciennes. Ils permettent ainsi des gains de poids ou une miniaturisation significative (génératrices d'éoliennes, micromoteurs électriques dans l'automobile, défense, microordinateurs, appareils nomades etc) [7]

Les aimants fabriqués d'éléments des terres rares comme le néodyme, le praséodyme et le dysprosium sont les aimants permanents les plus puissants connus. Un aimant miniature fabriqué en néodyme fait vibrer le téléphone cellulaire lorsqu'il reçoit un appel. La capacité de production représente un des plus grands défis du secteur éolien. En remplaçant les turbines à engrenages par des générateurs à aimants permanents à entraînement direct, l'efficacité peut

augmenter de 25% . Certaines des plus grandes turbines nécessitent deux tonnes d'aimants en terres rares, composés d'environ 30% de terre rares.

Si la recherche porte sur le développement d'aimant encore plus performants, il n'est pas possible pour les aimants les plus performants de s'affranchir des terres rares.

### **Pile rechargeable:**

Les piles rechargeables NiMH ( Nickel Métal Hybride) fabriquées à l'aide de lanthane, de cérium, de néodyme et de praséodyme ( combinés avec nickel, du cobalt, du manganèse et/ou de l'aluminium) , ont remplacé les batteries nickel-cadmium à la fin des années 1990, et ont aujourd'hui de nombreuses applications. On les retrouve dans une multitude d'appareils électroniques portatifs ainsi que dans les premiers véhicules hybrides [7]

### **Auto-catalyseurs:**

Le lanthane et le cérium servent à la fabrication de convertisseurs catalytiques, qui convertissent les polluants de l'échappements des moteurs en composés non toxiques.

### **Catalyseurs fluidifiés de craquage:**

Les catalyseurs fluidifiés de craquage, composés de lanthane et de cérium, servent à raffiner le pétrole brut, Ils sont essentiels au processus de transformation des molécules lourdes en formes utiles, comme en gazoline, en carburant aviation et en diesel

### **Poudres à polir:**

La poudre à polir faite d'oxyde de cérium est un des meilleurs matériaux à polir, Elle est utilisée pour polir le verre, les lentilles, les tubes cathodiques, les bijoux, les puces de silicium, les écrans de télévision et les moniteurs.

### **Additifs au verre:**

Le cérium réduit la transmission de lumière UV et le lanthane augmente l'indice de réflexion du verre des lentilles d'appareils photos numériques.

### **Les luminophores:**

Les terres rares lourdes sont utilisées tout particulièrement comme luminophore dans les ampoules de basse consommation et les LED, les écrans plats à cristaux liquides (LCD), les écrans plasma, ....etc .Le marché des LED pour éclairage est considérable. Ces luminophores sont des alliages complexes des terres rares préalablement très purifiés qui permettent d'obtenir une lumière blanche proche de la lumière naturelle [10]

Historiquement, c'est cette filière qui a permis l'essor de l'industrie des terres rares dans les années 1970, tiré par la croissance de la demande en téléviseurs couleur à tube cathodiques, qui utilisaient des luminophores à base d'europium et d'yttrium. Les tubes cathodiques ont progressivement disparu entre 2004 et 2008 au profit des écrans plats, moins consommateurs de terre rare. Les propriétés luminescentes des terres rares et en particulier de l'europium et de terbium sont utilisées dans des encres spéciales pour la protection des billets de banque (Euro) contre la contrefaçon [7].

### **Les Lasers:**

Mis au point et développés dans les années 1960, les lasers sont désormais largement utilisés dans les domaines militaires ( communication, guidage de missiles ), en médecine de précision ( dentisterie, dermatologie, ophtalmologie ), dans la recherche sur fusion nucléaire, dans les réseaux de communication longue distance (fibres optiques), dans la découpe industrielle ( joaillerie et coupe de haute précision de certains matériaux), dans l'équipement informatique et loisirs multimédias ( stockage et lecture de données sur CD ,DVD, Blu-ray etc) et le spectacle [8]

### **Les applications médicales:**

Certains médicaments peuvent contenir des terres rares. On peut aussi les utiliser comme marqueurs. Le signal de la RMN peut être amélioré par les terres rares. Plusieurs terres rares sont ou ont été utilisées en médecine: l'yttrium en médecine nucléaire, le gadolinium, comme produit de contraste. Les applications médicales des terres rares portent sur les agents de contraste en imagerie par résonance magnétiques(IRM), le relargage contrôlé de substances associées aux particules magnétiques, et le catabolisme de tumeurs par hypertrophie. Elles permettent de doper des cristaux utilisés en ophtalmologie et en chirurgie esthétique.

une petite quantité d'une terre rare rajoutée dans un alliage donne de nouvelles propriétés très intéressantes. Des alliages comprenant des terres rares, sont ainsi utilisés pour la chirurgie osseuse et la dentisterie car ils donnent des propriétés mécaniques permettant des résistances plus élevées à la température. Cela permet de répondre à la résistance mécanique du magnésium, et d'utiliser des biomatériaux résorbables [10]

### **I.1.6 Ressources:**

Les dépôts de terre rare se produisent dans une large variété de roches ignées, sédimentaires et métamorphiques. Les environnements qui contiennent des terres rares peuvent être divisés en deux catégories: les gisement primaire, associés à des processus magmatiques et hydrothermaux, et les gisements secondaires, issus de processus sédimentaires. Les gisements de terre rares les plus intéressants d'un point de vue économique, sont généralement associés à des processus magmatiques et sont principalement liés aux roches ignées alcalines et aux carbonatites [11]

#### **I.1.6.1 Gisement primaires:**

##### **a. Gisement associés aux carbonatites:**

Les carbonatites sont des roches ignées qui contiennent plus de 50% de carbonates. Elles sont considérées comme originaires de magmas venant du manteau supérieur riches en dioxyde de carbone et pauvre en silice. Ces gisement sont particulièrement enrichis en terres rares légères concentrées dans des minerais tels que la bastnaésite, l'allanite, l'apatite ou encore monazite [12]

##### **b. Gisement associés aux roches ignées alcalines:**

Les roches ignées alcalines ultrabasiqes ( roches riches en potassium et en sodium) constituent elles aussi d'excellents gisements d'élément terre rare. On peut aller plus loin en distinguant d'autres moléculaires en soude et en potasse plus élevées que celle en alumine [13]

Plusieurs dépôt de terres rares sont associés à ce type de roche. Ces gisements, bien qu'ils constituent de gros volumes, ne contiennent que de faible teneurs en élément terre rare mais sont bien souvent enrichis en terres rares lourdes [11]

#### **I.1.6.2 Gisement secondaires: les placers:**



Les placers sont des gisement sédimentaires, généralement d'origine alluvionnaire. Les minéraux lourds sont transportés par le courant de rivière avec du sable et des graviers, et se déposent dans des sites spécifiques ( de moindre énergie) de lits anciens ou récents appelés placers alluviaux. Ces gisements peuvent contenir des concentrations économiquement exploitables d'élément de terre rare. Les minerais que l'on retrouve dans ce type de gisement sont la monazite, le xénotime, l'allanite ou encore la loparite [11]

### **I.1.6.3 Principaux minerais:**

L'ensemble des terres rares sont généralement mêlées dans les différents minerais mais dans des proportions différentes et avec une prédominance soit des terres rares lourdes, soit des terres rares légères [9]. Les trois principaux minerais à partir desquels sont actuellement extraites les terres rares, sont la bastnaésite, la monazite et le xénotime.

La bastnaésite est un fluor carbonate d'une teneur d'environ 70% d'oxyde de terres rares. Elle contient principalement des terres rares légères, notamment du Ce,La,Pr et du Nd. Il s'agit de la première source de terre rare à travers le monde.

La monazite est un ortho phosphate de terre rares et de thorium. Tout comme la bastnaésite, elle comprend surtout des terres rares légères, à la différence près qu'on y trouve moins de La et que les concentrations en Nd et en terres rares lourdes sont plus élevées. La monazite contient également de grandes proportions de thorium et des quantités variables d'uranium. La présence de ces éléments radioactifs engendre un risque de contamination non négligeable.

Le xénotime est un ortho phosphate d'yttrium avec des teneurs en oxyde de terres rares estimées à 67% approximativement. On y trouve moins Ce,La, Pr et de Nd que dans les deux précédents minerais. Cette source, bien que moins abondante que la bastnaésite et la monazite est importante car elle renferme de nombreuses terres rares lourdes [2,11]

### **I.1.7 Toxicité des terres rares:**

Les éléments terres rares libérés sous dynamique des activités anthropiques, se manifestent généralement sous une forme plus soluble et plus biodisponible que leurs équivalents naturels. Ces élément solubles peuvent migrer dans le sol, contaminer les eaux souterraines et disséminer dans d'autres zones, causant la pollution des rivières, des lacs, etc, L'éco- et la bio-toxicité des terres rares sont peu documentées, ces éléments ayant rarement

des concentrations susceptibles de provoquer des problèmes de toxicité. De plus, ils sont peu solubles et peu mobiles.

Les métaux des terres rares ne sont pas absorbés par la peau, sont peu absorbés par l'appareil digestif, et sont lentement absorbés par les poumons ou par injection. Ils tendent alors à se concentrer dans le foie et le squelette (substitution au calcium), duquel ils peuvent mettre des années avant d'être éliminés.

L'inhalation de poussières et de fumées contenant des composés de terre rares en assez grande quantité, peut provoquer des bronchites et des pneumonies chimiques aiguës d'irritation. Quelques cas de pneumoconiose professionnelle ont été rapportés chez les photgraveurs et les projectionnistes, suite à l'inhalation chronique de fumées d'oxydes de terres rares provenant de lampes à arc au carbone. Les fumées au lanthane peuvent provoquer des maux de tête et nausées.

Le chlorure de terbium est un irritant de la peau intacte. Les chlorures de gadolinium et de samarium ont produit des ulcères sur les peaux déjà lésées.

Dans les yeux, les chlorures de terres rares causent des irritations oculaires sous forme de conjonctivite passagère. Le chlorure de terbium produit des dommages cornéens.

Les problèmes environnementaux liés aux terres rares, sont surtout liés à leurs procédés d'extraction. Ainsi, l'exploitation des terres rares lourdes dans le sud de la chine, utilisant probablement des lixiviations in situ mal contrôlées, a entraîné localement des niveaux de pollutions critiques. L'exploitation des terres rares légères (gisement à monazite ou bastnaésite), dont les gisements contiennent souvent du thorium( quelques centaines de ppm) et des traces d'uranium peut conduire à des pollutions radioactives au thorium et à l'uranium, notamment au niveau des sites de production de concentrés et de métallurgie séparative [7]

### **I.2 L'euporium:**

#### **I.2.1 Histoire de L'euporium:**

Cet élément tire son nom du continent Europe, sur lequel il a été découvert. Nous sommes en 1890 quand un chimiste et physicien français répondant au nom Paul- Emile Lecoq de Boisbaudran obtient un morceau de samarium et de gadolinium qui se révèle, après analyse, posséder des lignes spectrales qui n'appartiennent à aucun de ces deux éléments.

C'est la première fois qu'un chimiste se retrouve confronté à de l'euporium. Cependant, Paul - Emile Lecoq de Boisbaudran n'a pas conscience de sa nouvelle découverte. L'euporium est un élément qui appartient aux terres rares.

### I.2.2 Définition:

L'euporium est élément chimique de symbole Eu et de numéro atomique 63, cet élément est stable, Il s'oxyde rapidement à l'air, pour donner du trioxyde d'euporium. c'est un élément dur mais assez ductile. Il fait partie du groupe des lanthanides. Il est nommé d'après le continent de L'Europe. L'euporium est pas trouver dans la nature comme un élément libre. De nombreux minéraux contiennent euporium, avec les sources les plus importantes étant bastnaésite, monazite, xénotime et loparite [14]

L'euporium est un métal argenté comme d'autres terres rares, s'oxyde facilement à l'air. il est aussi inflammable entre 150 et 180 C<sup>0</sup>, Il réagit aussi avec l'eau, il est aisément soluble dans l'acide sulfurique.



**Figure I.2:** L'euporium solide [14]

### I.3 Domaine d'application de l'euporium:

Les application commerciales de l'euporium sont limités, il est utilisé pour doper certain verres afin de faire des lasers, l'euporium trivalent en particulier sous forme d'oxyde d'euporium (III) en  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  est utilisé pour doper les phosphores de tube cathodique notamment le vanadate d'yttrium  $\text{YVO}_4$  dans des phosphores rouge. L'euporium divalent est utilisé dans une autre matrice pour produite des phosphores bleus. Le thiogallate de strontium  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  dopé per l'euporium donne une phosphorescence verte persistant plusieurs secondes.

L'aluminate de strontium  $\text{SrAl}_4\text{O}_4$  dopé par l'euporium émet dans le bleu (450nm) à basse température, et dans le vert (520nm) à température ambiante et basse température. Des phosphorescence avec des longueurs plus grandes sont possible au prix du rendement.

L'euporium est utilisé en géochimie pour retracer l'origine de roche et de minéraux. Il se concentre en particulier, à l'état  $\text{Eu}^{\text{II}}$ , dans les plagioclases calciques ( riches en anorthite), par substitution du calcium. Par exemple, les Highlands lunaires ( anorthosites) présentent une anomalie positive en euporium par rapport aux autres terres rares, alors que les mers lunaires (coulées basaltiques) sont appauvries en cet élément.

L'euporium et ses dérivés peuvent être utilisés pour modifier le déplacement chimique de certains noyaux en RMN ( résonance magnétique nucléaire ) après fixation sélective sue des atomes de type base de Lewis par exemple. Ceci permet de déterminer des structures moléculaires complexes de produits organiques naturels ou synthèse [15 ]

Comme tous les isotopes des lanthanides pauvres en neutron, l'euporium a une bonne capacité à absorber les neutrons. On a aussi étudié son utilisation dans les réacteurs nucléaires. Majoritairement les barres de contrôle des réacteurs nucléaires des sous marins russes utilisent l'euporium. La section efficace est de 2980 barns et les deux isotope stables sont capturants.

L'euporium est un produit de fission dont les rendements de fission sont faible car les nombres de nucléons sont proches de la limite supérieure des gros fragments de fission.

## Partie II: Les Skutterudites

### 2.1 Introduction:

Les recherches intensives menées de part de monde au cours de ces dernières décennies ont abouti à de fructueuses découvertes aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs propriétés et ont contribué massivement au nouvel essor que connaît la thermoélectricité à l'heure actuelle. Parmi les composés les plus prometteurs, les skutterudites occupent une place de choix. En effet, constituée de neuf composés binaire, cette famille offre de multiples possibilités d'optimisation des performances par le biais de solution silides mais c'est avant tout leur qualité de structure ouverte qui leur confère le principal avantage puisque de nombreuses substitutions et insertions d'éléments sont réalisables [16-18]. De ce fait, les propriétés électriques peuvent être ajustées en contrôlant judicieusement le niveau de dopage

et le transport thermique peut être contrarié par l'effet « rattling » engendré par l'atome remplisseur. [19]

## 2.2 Les Skutterudites:

Les skutterudites sont des matériaux dont le nom dérive de l'endroit où ils ont été découverts la première fois, Skutterd en Norvège. Ils ont été identifiés par Oftedal en 1928 [20]. L'intérêt initial pour le système des skutterudites comme matériau thermoélectrique a commencé dans les années 50 où les scientifiques de l'Union Soviétique ont examinés un grand nombre de ces matériaux.

Les premiers travaux portant sur les propriétés de transport des skutterudites remontent aux travaux de Dudkin et al. En 1956 sur les composés binaire  $\text{CoSb}_3$ , mais ce n'est véritablement que trente ans plus tard que ces matériaux ont pris leur essor lorsque l'on a mis en évidence la possibilité d'insérer des atomes dans les cages de la structure du  $\text{CoSb}_3$ . Cette découverte a alors ouvert la voie à de nombreuses études en raison des multiples possibilités d'insertion, mais aussi de substitutions des atomes constitutifs de la matrice. Ces résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux.

### 2.2.1 Structure Cristalline de Skutterudites binaire et remplie:

#### a) Structure Cristalline des Skutterudites binaire:

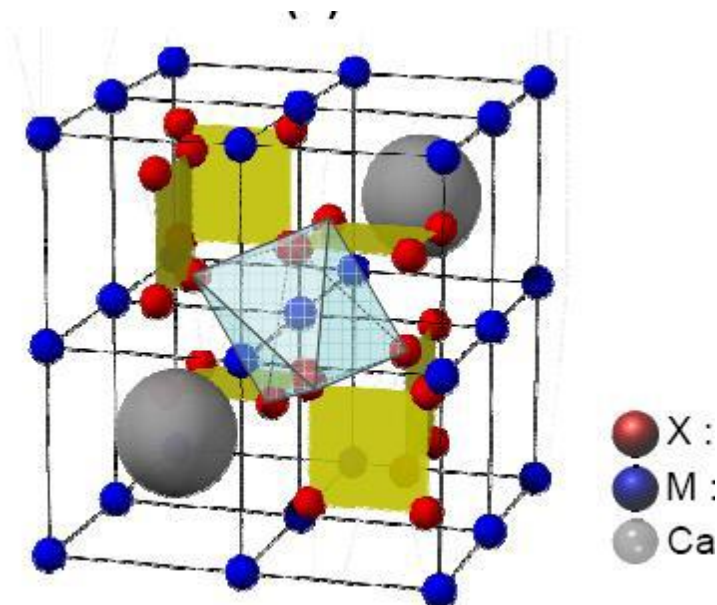
Les skutterudites tiennent leur nom d'un minéral naturel, le tri arséniure de Cobalt  $\text{CoSb}_3$  encore appelé skutterudite, qui a été identifié pour la première fois en 1845 en Norvège.

La structure cristalline des skutterudite binaire  $\text{TrPn}_3$  ( $\text{Tr} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{ou Ir}$ ,  $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{ou Sb}$ ), a été établie en 1928 par Oftedal [20,21]

La famille des composés binaire de structure skutterudite comporte neuf composés de formule  $\text{MX}_3$  où M (métal de transition) = Co, Rh et Ir ou X (Pnictogène) = P, As ou Sb.

Ces composés cristallisent dans le groupe spécial  $\text{Im}3$  [22]. La maille élémentaire cristallographique représentée à la Figure I.3 comporte 32 atomes. Cette maille consiste en huit unités  $\text{MX}_3$ , avec les 8 atomes M occupant les sites cristallographique C(  $a/4, a/4, a/4$ ) et les 24 atomes X situés sur les sites g (0, ay, az). Cette structure peut ainsi être représentée de façon univoque par la donnée du paramètre de maille  $a$  et des deux paramètres de position  $y$  et  $z$  qui précisent la configuration du site g.

Dans un premier lieu, en plaçant l'atome Tr (site 8c) à l'origine de la maille, l'ensemble des positions prises par le métal de transition Tr constitue un réseau cubique simple. Au centre des six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100); (010), (001). Les deux derniers cubes sont occupés et correspondent aux sites cristallographiques 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons Pn-Pn.



**Figure I.3:** structure cristalline d'une skutterudite, les atomes M forment huit sous réseaux cubiques (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restants sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique [23].

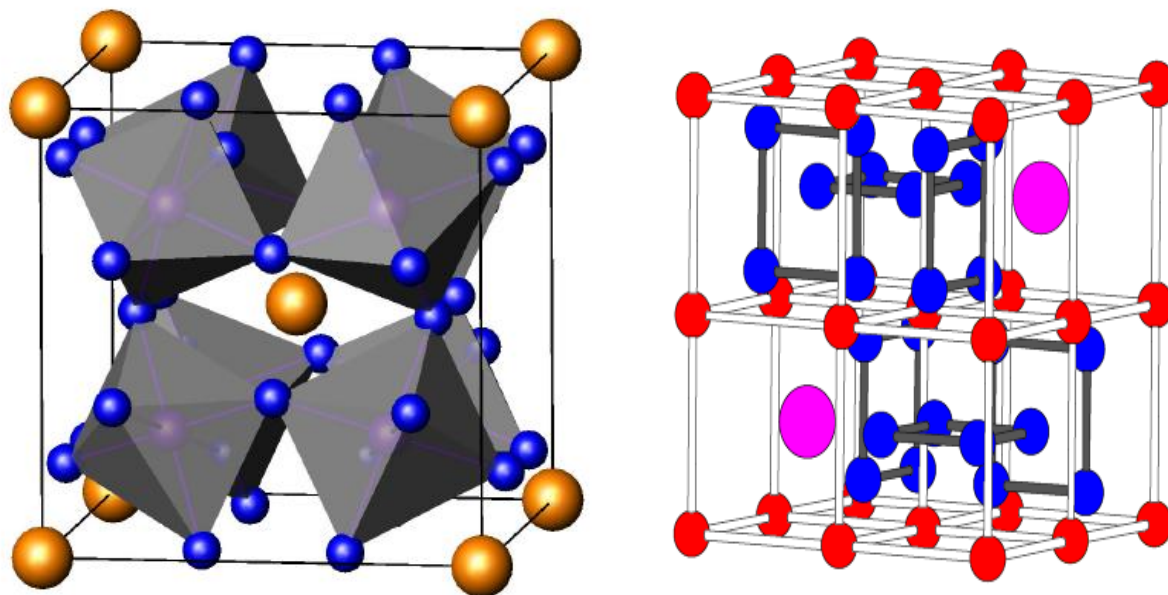
### b) Structure Cristalline des skutterudites Remplies $RM_4X_{12}$ :

Jeitschko et Braun [24] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres  $MX_6$ ) pour former une skutterudite ternaire de type {filled skutterudite} ou {skutterudite remplie}.

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires: elles cristallisent dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}(\#204)$  [25] avec l'ion électropositif en site 2a du groupe d'espace occupant la position (0, 0, 0), les quatre atomes du métal de transition M en site 8c avec les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(3/4, 3/4, 1/4)$ ,  $(1/4, 1/4, 3/4)$ ,  $(1/4, 3/4, 3/4)$  et les douze pnictogènes en site 24g avec les positions  $(0, y, z)$ ,  $(0, y, -z)$ ,

$(z\ 0\ y)$ ,  $(-z\ 0\ y)$ ,  $(y\ z\ 0)$ ,  $(y\ -z\ 0)$ ,  $(0, -y\ -z)$ ,  $(0\ -y\ z)$ ,  $(-z\ 0\ -y)$ ,  $(z\ 0\ -y)$ ,  $(-y\ -z\ 0)$ ,  $(-y\ z\ 0)$   
 [24] ces positions varient en fonctions de  $y$  et  $z$  avec  $y=0.35$ ,  $z=0.16$

la maille élémentaire des skutterudite remplies contient 34 atomes [26] avec une structure cubique de la forme cubique centrée, chaque ion R est entouré par douze atomes de X et huit atome de M.



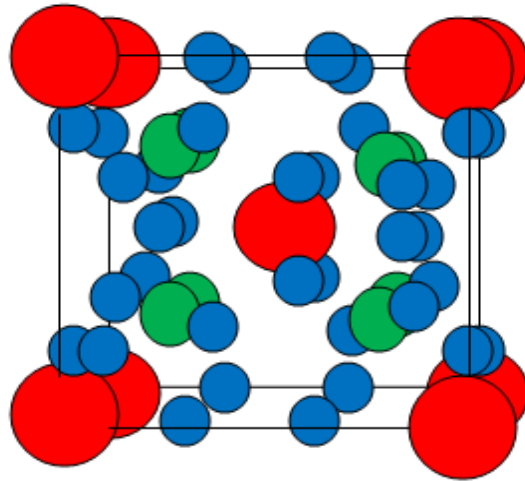
**Figure I.4:** Structure cristalline d'une skutterudite remplie X pnictogène (bleu) M métal (rouge) atome remplisseur (mauve) [27-28]

Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure: alcalino-terreux [29,30], thorium [31], uranium [32], sodium ou potassium [33], thalium [34]. il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution de réseau à la conductivité thermique [35] due au mouvement local dit « rattling » des ions dans leurs cages de  $X_{12}$  [36]

La figure I.5 représente la structure cristalline des skutterudites remplies de forme  $RM_4X_{12}$

Le paramètre de réseau augmente de  $(7.8\ \text{Å})$  pour  $RFe_4P_{12}$  à  $9.13\ \text{Å}$  pour  $RO_8Sb_{12}$ , la taille de cette cage augmente. pour confirmer ceci, Jeitschko et Braun [34] ont considérés les grands paramètres de développement thermique pour les atomes RE, les grands longueurs de liaison R-X et la contraction faible de lanthanide pour antimonides comparés aux skutterudites remplies du Phosphure et d'arséniure. les grands paramètres de déplacement thermique des atomes R sont dus à la grande taille de la cage icosaèdre, qui empêche la

liaison forte avec les atomes R de vibrer efficacement « rattling » dans la cage icosaèdre, alors que le sublattice  $MX_3$  reste rigide.



**Figure I.5:** La maille de la structure skutterudite remplie. La terre rare est représenté en rouge, le métal de transition en vert et le pnictogène en bleu [37].

### 2.2.2 Les Caractéristiques des skutterudites remplies $RM_4X_{12}$ :

L'un des caractéristiques intéressantes de composés skutterudite remplie est la diminution rapide de la conductivité thermique du réseau due à l'inclusion des atomes de remplissage dans la cage de la structure cristalline. les atomes de remplissage sont vaguement liés dans les cages et vibrent « rattle » sensiblement plus par rapport à leur position d'équilibre que les autres atomes de la structure. Cette vibration « rattling » des atomes de remplissage disperse les phonons qui transportent la chaleur, ce qui réduit la conductivité thermique des solides [38]. En 1955, Slack prévoit pour la première fois que la présence des atomes dans les grandes vides du système de skutterudite réduirait fortement la conductivité thermique totale. Durant la même année, il propose le concept PGEC ( phonon Glass Electron-Crystal ) [39]. Selon ce concept, un matériau de PGEC posséderait les propriétés électroniques d'un bon semi-conducteur mais aurait les propriétés thermiques d'un matériau amorphe. Le caractère ouvert de la structure cristalline des skutterudites possède la caractéristique d'accueillir différents élément massifs, par exemple, les ions de terre rare. L'inclusion des ions terre rare peut radicalement changer les propriétés de transport, qui en général, peuvent maximiser le facteur de mérite thermoélectrique des matériaux.



En conséquence, les skutterudites sont devenues une illustration du modèle récemment développé de PGEC ( Phonon Glass Electron Crystal ) qui peut en principe mener au développement de nouveaux matériaux thermoélectriques de rendement élevé, d'autres phénomènes comme HGS ( Hybridization Gap Semiconductor ) HFM ( Heavy Fermion Metal ), FIHF ( Field Induced Heavy Fermion metal ), NFL ( Non Fermi- Liquid ) font des skutterudites remplies les matériaux thermoélectroniques les plus souvent utilisés au détriment des alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium [40].

### 2.3 Phénomènes anormaux dans les skutterudites remplies:

Une forte hybridation entre les électrons 4f des ions lanthanides et les électrons de conduction conduit à une variété d'états fondamentaux et de phénomènes de corrélation d'électrons qui se manifestent par des propriétés atypiques dans des composés de skutterudite remplis. Phénomènes tels que Comportements de Kondo isolant et non liquides de Fermi, ferromagnétisme, phénomènes de fluctuation de valence, comportement de Fermion important, supraconductivité et transitions métal-isolant ont tous été observés dans ces systèmes [41]

L'hybridation entre des électrons f localisés et des états d'électrons de conduction peut conduire à un comportement semi-conducteur avec un petit écart énergétique ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-1}$  eV) possédant une grande densité d'états proche du niveau d'énergie de Fermi conduisant à une à une amélioration du coefficient de Seebeck. Les terres rares et les composés actinides qui présentent ce comportement sont référés à comme Semi-conducteurs «gap d'hybridation» ou «isolants Kondo». Ce comportement était observé pour la première fois dans SmS et SmB<sub>6</sub> [42] et les premiers exemples de skutterudites remplies où il a été trouvé sont CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> et UFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>.

Valence intermédiaire et le comportement de Fermion lourd peut être trouvé dans des composés tels que CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> et YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>1</sub>. Des phénomènes de valence intermédiaire se produisent dans les composés terres rares dans lesquels la proximité du niveau 4f avec l'énergie de Fermi conduit à des instabilités de la configuration de la charge ( valence) et ou du moment magnétique. Le terme « Fermion lourd» est utilisé en physique de la matière condensée pour décrire des matériaux métalliques ayant une très grande augmentation de masse électronique résultant d'une interaction antiferromagnétique entre des électrons de conduction et des moments magnétiques locaux ( type d ou f électron) situés dans un sous réseau d'atome dans le métal. La diminution rapide de  $\rho(T)$  en dessous de 150 K indique le début de l'état fondamental fortement corrélé de Fermion lourd. Récemment, un

comportement important de Fermion lourd a été observé dans le composé  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  [43] et  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [44].

Un liquide de Fermi est un terme générique qui désigne un liquide de fermions quantique dans certaines conditions physiques à basses températures. Un exemple de tels systèmes est des électrons dans un métal. Cependant, dans les systèmes à Fermions lourds où il existe de grandes masses électroniques effectives, l'approximation du liquide de Fermi perd sa validité. Le comportement des non liquides de Fermi (NFL) dans les matériaux à électrons f se manifeste par une loi de puissance faible et des divergences logarithmiques de la température dans les propriétés physiques à basses températures. Il a été rapporté que  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  présente un comportement électronique fortement corrélé aux dépendances de la NFL à basses températures [44]. La supraconductivité de Fermions lourds a été trouvée pour la première fois dans un composé à base de Pr dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [45] et aussi dans  $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$  et  $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$  [46]. Contrairement à la supraconductivité normale, elle ne peut être expliquée par la théorie de Bardeen- Cooper- Schrieffer (BCS). Les anomalies qui révèlent la présence d'un tel phénomène sont les grandes valeurs du coefficient de chaleur spécifique électronique ( $C_p/T$ ) à  $T_C$  (température critique), indiquant que des électrons ayant une masse efficace importante (environ 200 fois la masse de l'électron libre) participent à la appariement supraconducteur de la théorie BCS. Meisner a souligné l'importance des anneaux pnictogènes à quatre chaînons pour la thermoélectricité ainsi que pour supraconductivité avec la découverte de ce dernier effet dans les phosphures ternaires  $\text{LaM}_4\text{P}_{12}$  ( $M=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) [47]. Calculs de structure de bande effectués sur des phosphures de type skutterudite confirmer que la bande la plus occupée a une plus grande contribution des atomes de phosphore que l'atome M. Etant donné que la supraconductivité est associée à des électrons proches du niveau de Fermi, un tel phénomène est lié dans ces composés à des électrons du sous-réseau phosphoreux [48,49]. La supraconductivité a également été trouvée dans les arséniures  $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$  et  $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$  ainsi que dans l'antimoniure  $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$  propriété les mesures sur ces matériaux indiquent qu'il sont tous des supraconducteurs de type II [46,50]

## Références

- [1] B Bakiz, Etude de système de matériaux évolutifs: interaction solides- gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base terres rares ( La,Ce,Lu ), Thèse de doctorat, université du sud Toulon Var, France, 2010.
- [2] A Jordens, Y P Cheng, K E Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Minerals Engineering* ,41,97-114, 2013.
- [3] K Champagne, Cadre de reference sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable, *Maîtrise en Environnement*, Université de Sherbrooke, Québec ,2014.
- [4] G P Hatch, Recent dynamics in the global critical rare earth market and the regionalization /globalization of the metals markets, *International Seminar on rare earth* ,44, Malaysia, 2013.
- [5] A Chakhmouradian, F Wall, Rare earth element: Minerals, mines, magnets( and more), *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*,5 (8), 333-340,2012.
- [6] Paul Carlo et Patrice CHRISTMANN,L'importance stratégique des terres rares, *Conférence Forum du Futur- Minerve*, Ecole militaire-15 mars 2012.
- [7] K Bru, P Christmann, J F Labbé, G Lefebvre, *Panorama 2014 du marché des terres rares*, Rapport public, BRGM/RP-65330-FR,194,2015.
- [8] BGS-British Geological Survey, *Rare Earth Elements*,53,2011.
- [9] J P Clamadieu, E Butstraen, «Les terres rares, des matières premières stratégiques», *Annales des Mines-Responsabilité et environnement*,58,92-98,2010.
- [10] M Patrick Hetzet, D Bataille, Etude de la faisabilité de la saisine sur «les enjeux stratégiques des terres rares », *Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*,20,2014.
- [11] N Bel Lahoucine, L'exploitation des terres rares au Groenland: Enjeux et risques pour l'environnement, *Mémoire de Master*, université Libre de Bruxelles,2013.

[12] MRN-Ministère des Ressources Naturelles, Terres rares: propriétés, usages et types de gisement, In ressources naturelles Québec en ligne.

<[http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/industrie/métaux- propriétés- terres- rares.jsp](http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/industrie/métaux-proprietés-terres-rares.jsp)>,2013.

[13] S Castor, The Mountain pass rare- earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California, Canadian Mineralogist,46 ,779-806,2008.

[14] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/63/europium>.

[15] "Heterocycles with a quinone function. An abnormal reaction of butanedione with 1-2 diaminoanthraquinone-Crystalline structure obtained from naphtho(2,3-f)quinoxaline-7,12-dione". M. Baron, S. Giorgi-Renault, J. Renault, P. Mailliet, D. Carré, J. Etienne, Can. J. Chem, (1984), 62, 3, 526-530.

[16] B.C. Sales, D.Mandrus, B.C. Chakoumakos, V.Keppens, J.R. Thompson, Phys.Rev B-Condensed Matter and Material Physics,56,15081,1997.

[17] B.C. Sales, D.Mandrus, R.K. Williams, Science,272, 1325,1996.

[18] C.Uher, Chap Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics. In Semiconductors and semimetals; Recent Trends in Thermoelectric Material Research I,Tritt,T.,Ed.;Academic Press: NewYork , Vol,69; pp 139; 2001.

[19] G.A. Slack; V.G. Tsoukala; Journal of Applied Physics,76,1665,1994.

[20] I.Oftedal, Zeitschrift für Kristallographie.A66,1928.

[21] I.Oftedala,The cristal structure of skutterudites and smaltite-chlonthite, Z.Kristallogr. A66, 517,1928.

[22] W. Jeitschko and D.J. Braun, LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs type structure and isotypic LnxMyPz, ActaCrystallographica,Vol.33,3401,1977.

[23] C.Chubilleau Thèse de Doctorat « Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites » Institut National Polytechnique de Lorraine: Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

- [24] B.C. Sales, in Handbook on the physics and Chemistry of the Rare Earth, edited by K.A.Gschneider, Jr, J.C.Bünzli and U.A.Pecharsky (Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands,2002).
- [25] S. Rundquist and N.O. Ersson, Structure and bonding in skutterudites type Phosphides, Ark.Kemi, Vol.30, N0.10, pp103, 1968.
- [26] G.Mahan, B.Sales and J.Sharp, Physics Today ,42-45,1997.
- [27] V.Da Ros thèse de Doctorat «Transport dans les composés thermoélectrique skutterudites de type  $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ . » Institut national Polytechnique de Lorraine: Science et Ingénierie des Matériaux.
- [28] W. Jeitschko, D. Braun: Acta Cryst.B 33(11),3401(1977).
- [29] N.T Stetson, S.M. Kuauzlarich and hope, The synthesis and structure of tow filled skutterudite compound  $BaFe_4Sb_{12}$  and  $BaRu_4Sb_{12}$ , journal of solid state chemistry, Vol.91(1991),pp.140.
- [30] C.B.H.Evers, L.Boonk and W.Jeitschko,Alkaline earth transition metal antimonides  $AT_4Sb_{12}$  with  $LaFe_4Sb_{12}$  structure, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Vol620,(1994),pp.1028.
- [31] D.J.Braun and W.Jeitschko, Thorium containing pnictides with the  $LaFe_4P_{12}$  structure, Journal of the Less-Common Metals, Vol.76(1980),pp.33.
- [32] G.P.Meisner, M.S.Torikachvili, K.N.Yang et coll.,  $UFe_4P_{12}$  and  $CeFe_4P_{12}$ : Nonmetallic isotopes of superconducting  $LaFe_4P_{12}$ , journal of Applied Physics, Vol.58, N0.8 (1985), pp.3073.
- [33] A.Leithe-Jasper, W.Schnelle, H.Rosner et coll., Ferromagnetic ordering in Alkali-Metal Iron antimonides:  $NaFe_4Sb_{12}$  and  $KFe_4Sb_{12}$ ; Physical Review Letters, Vol.91,(2003), pp.037028.
- [34] B.C. Sales, B.C.Chakomakos and D.Mandurs, Thermoelectric Properties of thallium filled skutterudites, Physical Review B, Vol.61(2000),pp.2475.
- [35] D.T.Moreli and G.P.Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudites  $CeFe_4Sb_{12}$ , journal of Applied Physics, Vol.77(1995),pp.3777.

- [36] B.C.Sales, D.Mandrus, and R.K.Williams, Filled skutterudites Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* 272(1996)1325.
- [37] BENNADJI ABDERRAHIM, Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des alliages  $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Co}_2\text{XSi}$  ( $\text{X}=\text{Mn,Fe}$ ) et  $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$  par la méthode de premier principe, Thèse de doctorat 3ème cycle université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes,2016.
- [38] Thermal conductivity: Theory, Properties, and application, edited by Terry Tritt, Kluwer Academic(2004)
- [39] G.A.Slack, « New Materials and Performance Limits for thermoelectric Cooling» in CRC handbook of thermoelectrics, D.M.Rowe (Ed)CRC press, Boca Raton (1995).
- [40] J.-S. Choi, H.J Kim, H.-C Kim, D.-B. Hyum, T.-S. Oh,« Comparison of the thermoelectrics properties of n type PbTe fabricated with different power processing methods », processing of the 16 th International Conference on Thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-27),pp.263(1997).
- [41] Galvan D.H, Dilley N.R, Maple M.B, Posada-Amarillas A, Reyes -Serrato A, Samaniego Reyna J.C ,Extended Huckel tight-binding Calculation of the electronic structure of  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ , and  $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$ , *Phys.Rev.B*,68(11), (2003), 115110.
- [42] Falicov L.M, Hanke.W ,Maple M.B, Valence Fluctuation in solids,(Amsterdam; North Holland 1981).
- [43] Sato H., Abe Y,Okada.H,Matsuda T.D,Abe.K,Sugawara H, Aoki.Y ,Anamalous transport properties of  $\text{RFe}_4\text{P}_{12}$ ( $\text{R}=\text{La,Ce,Pr}$  and  $\text{Nd}$ ),*Phys.Rev.B*,62(22), (2000), 15125-15130.
- [44] Takeda.N, Ishikawa.M, Anamalous magnetic properties of  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  ,*Phys.B Condens.Matter* ,259, (1999), 92-93.
- [45] Bauer.E.D, Frederik .N.A, Ho.P.C,Zapf V.S, Maple M.B, Superconductivity and heavy fermion behavior in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,*Phys.Rev.B*,65(10) (2002) 100506.
- [46] I. Shirotnani, T. Uchiumi, K.Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kadona, S. Todo and T. Yagi, *Phys.Rev.B*56(1997),7866-7869.

[47] Meisner G.P, Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides, *physica B+C*, (1981), 763-764.

[48] Jung D, Whangbo M.H, Alvarez S, Importance of the X<sub>4</sub> ring orbitals for the semiconducting, metallic, or superconducting properties of skutterudite MX<sub>3</sub> and RM<sub>4</sub>X<sub>12</sub>, *Inorg.Chem.*29(12), (1990), 2252-2255.

[49] Llunell M, Alemany P, Alvarez S, Zhukov V.P, Vernes A, Electronic Structure and bonding in skutterudite type Phosphides, *Phys.Rev.B*,53(16), (1996), 10605-10609.

[50] Uchiumi T, Shirogami I, Sekine C, Yagi T, Nakazawa Y, Kanoda K, superconductivity of LaRu<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (X=P and As and Sb) with skutterudite structure, *J.Phys.Chem.Solids*,60(5), (1999), 689-695.

# CHAPITRE

## II



## **Théorie de la fonctionnelle de la densité:**

### **II.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 méthode 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 paramètres 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 complique des électrons qui se déplacent dans un champ électroniques du noyau. Comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixe et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régis par l'équation de Schrödinger. Premier principe signifient que la seule infirmation d'entrée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

### **II.2 Formalisme 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 principale 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 ai sein de son formalisme cet aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo

potentiels et de base appropriées au traitement des solides à constitué une avancée sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

### II.2.1 Equation de Schrödinger:

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

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{II.1}$$

Avec:

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

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

$$H = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad \text{II.2}$$

e: la charge de l'électron,  $\vec{r}_i, \vec{r}_j$  définissent les positions des électrons i,j respectivement,  $\vec{R}_i, \vec{R}_j$  définissent les positions des noyaux i et j respectivement et  $Z_i, Z_j$  sont les nombres atomique des noyaux i et j respectivement.

Les termes  $\Delta_i, \Delta_{\alpha}$  représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprime pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{III.3}$$

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 l'approximation 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.

## II.2.2 Approximation de Born- Oppenheimer:

Suivant Born-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  $\hat{V}_{nn}$  devient une constante qu'on peut choisir comme nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total (II.1) peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II.3}$$

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

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

Avec  $\psi_e, E$  : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

$E_{\text{TOTALE}}$  L'énergie totale du système est alors donnée par:

$$E_{\text{Totale}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad \text{II.5}$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.6) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de Ne électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie  $E_e$  c'est dans la recherche de minimum d'énergie que les techniques ab-initio vont intervenir.

### II.2.3.1 Approximation de Hartree ( des électrons libres):

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

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

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:

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

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:

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

Le premier terme potentiel  $W(\mathbf{r})$  d'équation (II.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 (II.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  $\psi_J$

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

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

pour chaque densité électronique au point  $\mathbf{r}$ , il existe N équation de la forme (II.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 successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

### II.2.3.2 Approximation de Hartree- Fock

Pour résoudre le problème de l'approximation de Hartree, Fock [6] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie du principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree- Fock (HF) [6], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonction d'onde à un électrons.

$$\psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.11}$$

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

$$H_{HF}\psi_I = E\psi_I \quad \text{II.12}$$

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

## II.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  $\eta(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  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.

### II.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg- Kohn:

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg- Kohn (1965) [7] cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes.

**Théorème I:** 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'autre

termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et donc entre  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_{fond}$

$$E = E_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.13}$$

Avec:

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad \text{II.14}$$

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.

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

$$E_{\rho_{fond}}(\mathbf{r}) = \text{Min}E_{\rho} \quad \text{II.15}$$

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

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{fond}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad \text{II.16}$$

En résumé: toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminée à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(\mathbf{r})$  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?

### II.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 sans état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ . 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 aussi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S)  $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$ :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.17}$$

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

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

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

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

Dans cette expression (II.20)  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange -corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à avoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définir par:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - T_{fond}[\rho] \quad \text{II.20}$$

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

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

$$H\psi_j = E\psi_j$$

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots \dots d^3r_N \left| \psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots \dots \vec{r}_N) \right|^2 \tag{II.20}$$

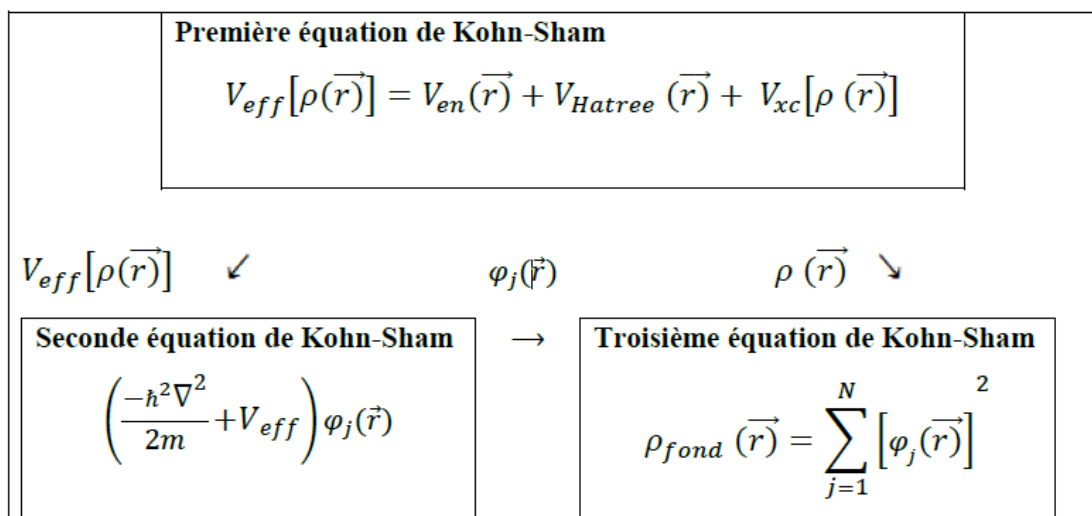
Par le problème plus simple.

$$E' \begin{cases} H_{KS} \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \left[ \varphi_j(\vec{r}) \right]^2 \end{cases} \tag{II.22}$$

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

- On a résoud une équation de Schrödinger à une particule (mono - électronique) utilisant le potentiel  $V_{eff}$  qui permet d'obtenir la second équation de Kohn-Sham à Ne état  $\varphi_j$
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des Ne fonction d'onde  $\varphi_j$  c'est la troisième équation de Schrödinger.

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



**Figure II.1:** interdépendance des équations de Kohn- Sham.



### II.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.

#### II.2.4.3.a Approximation de la densité locale(LDA)

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

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{II.23}$$

Où:  $\epsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron de densité  $\rho$ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation:

$$E_{xc} = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad \text{II.24}$$

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

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{II.25}$$

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

En utilisant la LDA (II.24) 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'électron comme homogène dans les portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats des gaz homogène et la sommation de ces

contributions individuelles  $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}\rho(\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{r}}$  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  $\mathbf{X}_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree- Fock. Cette simplification abouti à l'équation suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i}\nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{\mathbf{r}})\right)\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad \text{II.26}$$

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

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{\mathbf{r}})\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.27}$$

Dans l'équation (II.28),  $\alpha$  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  $\mathbf{X}_\alpha$  était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha = 2/3$ . peut donc être considérée comme un formalisme de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_x^{LDA} = -\frac{9}{8}\alpha\left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}}\int\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}d\vec{\mathbf{r}} \quad \text{II.28}$$

### II.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 propre 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 [21,22]

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int\varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})}d\mathbf{r} + \dots \quad \text{II.29}$$

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 générale (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{II.30}$$

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r}))\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{II.31}$$

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

$$S(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} \quad \text{II.32}$$

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 paramètre.

### II.2.4.3.c Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA):

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent la polarisation de spin ( $\rho^\sigma$  est différent de  $\rho^{-\sigma}$ , qui représentent respectivement les densités électroniques de spin positif et négatif). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non (II.25) et (II.26)

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}|\rho^\sigma \rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom} d\vec{r} \quad \text{II.33}$$

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}|\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}, |\nabla\rho^\sigma|, |\nabla\rho^{-\sigma}|)d\vec{r} \quad \text{II.34}$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de perdew et al [24] comme celle de Von Barth et Hedin [25]

### II.2.4.4 Résolution de l'équation de Kohn- Sham:

La résolution des équations de Kohn- Sham (II.22) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha}\varphi_\alpha \quad \text{II.35}$$

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  $\mathbf{K S}$  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

Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.2. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S})\mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad \text{II.36}$$

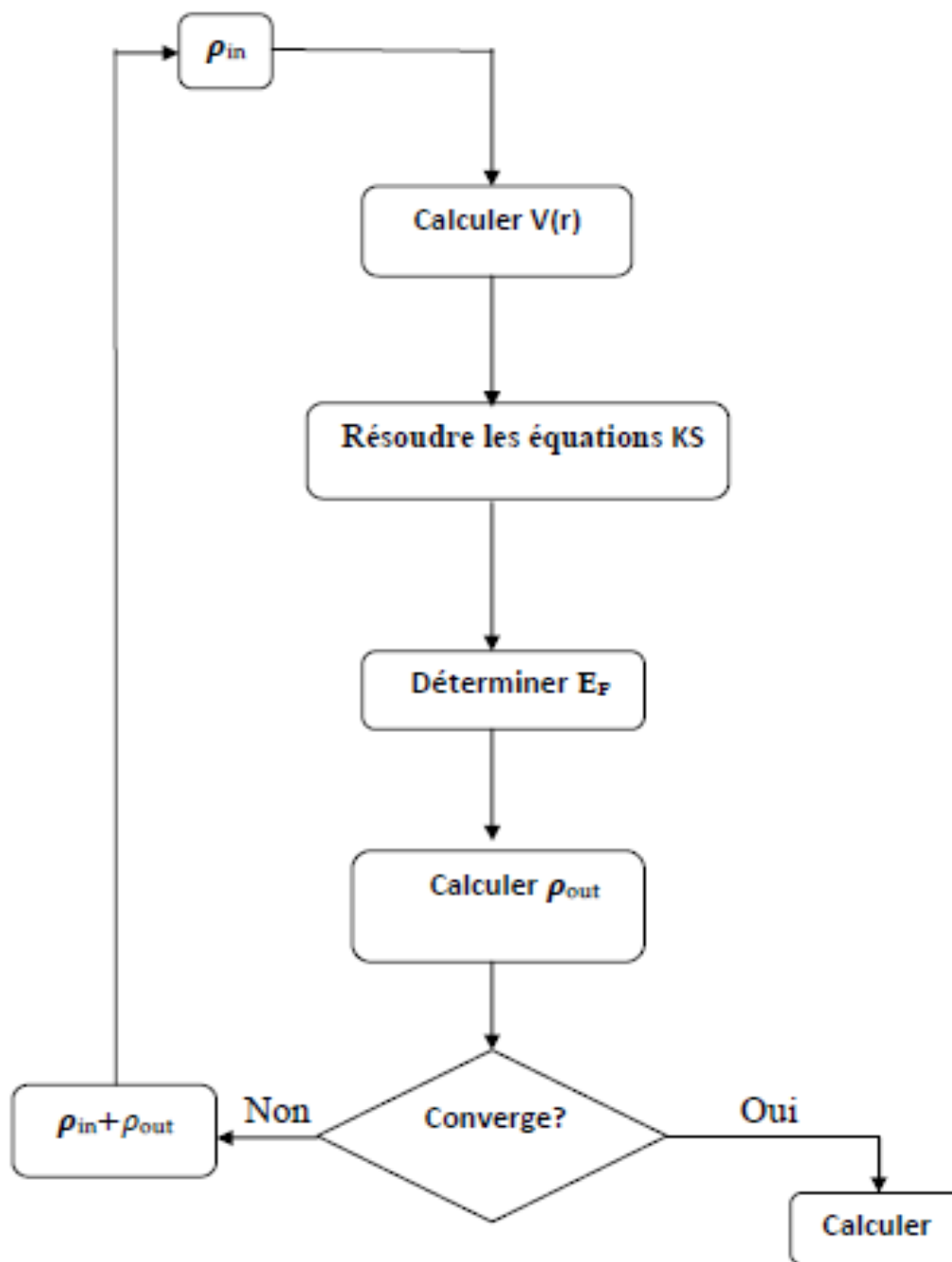
Avec  $\mathbf{H}$  représente la matrice Hamiltonienne et  $\mathbf{S}$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  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  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad \text{II.37}$$

$\mathbf{j}$  représente la  $\mathbf{J}_{eme}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure II.2:** Le Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.[26]

**Références:**

- [1] C. FRAYRET, «Thèse de doctorat », Université de Bourdeaux I, Bourdeaux, 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. Combridg Philos. Soc. 24, 89, 1928.
- [5] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev., 136(3B):B864\_B871, Nov 1964.
- [6] W.Kohn and L.J.Sham. Phys.Rev., 140(4A):A1133\_A1138, Nov 1965.
- [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 Provinia, Density Functional Method in Physics, (Plenum, New York), 1985.
- [10] A.D. Becke, Phys.Rev. A38, 3098, 1998.
- [11] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Peederson, D.J. Singh and C.Fiolhais, Phys.Rev. B46, 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. C4, 2064, 1971.
- [15] J.P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys.Rev. B45, 13224, 1992.
- [16] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys.Rev. B16, 2901, 1977.
- [17] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys.Rev. B16, 4716, 1977.
- [18] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. William, Calculated Electronic Properties of Metal, 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.
- [24] P.A.M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, 1927.
- [25] Von Barth, U. et Hedin, L. a Local exchange -correlation Potential for the spin Polarized case J.Phys. C.: Solid State Phys., 5, p. 1629-1642, 1972.

[26] C.G. Broyden, Math. Comp.L9, 577,1965.

# CHAPITRE

## III



### III.1 Introduction:

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [1-8] est parmi les technique qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [9] pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Pour augmenter le nombre de système auxquels la méthode LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, Un certains nombre de techniques ont été développé [10-15], parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitaux muffins tin). Cette approche est caractérisée par deux points:

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construite en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

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

Par exemple Methfessel [8] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonction de Hankel « Augmented Smooth Hankel Fonctions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre Savrasov [16] a considéré les

fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitiel.

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

### III.1.1 Approximation de muffin-tin:

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structure solides compactes comme les structure cubiques face centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faible. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à coté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW ( potentiel total-linéaire des ondes planes augmentées) [17] qui, malgré sa grande précision, reste très couteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de muffin-tin est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_0$  autour de chaque nœud du réseau, et pris égal à zéro (c'est à dire constant) ailleurs ( $r_0$  étant choisi assez petit pour que les sphère ne se recouvert pas).

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement définit pour tout( $r$ ) par:

$$U(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \text{ lorsque } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \text{ (région de cœur ou atomique)}$$

$$= V(r_0) = 0 \text{ lorsque } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0 \text{ (région interstitielle).}$$

Où  $r_0$  est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin, autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Weigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complication technique mineurs qu'on évite en imposant à  $r_0$  d'être plus petit que cette distance.

Si nous acceptons que la fonction  $V(r)$  s'annule lorsque son argument dépasse  $r_0$ , alors nous pouvons écrire  $U(r)$  très simplement comme:

$$U(r) = \sum_{\mathbf{R}} V(|r - \mathbf{R}|) \quad \text{III.1}$$

Dans ce qui suit, nous allons exposer le développement de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes tels que la méthode FP-LAPW.

### III.1.2 Instruction de base:

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

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

$$V_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\mathbf{r}) \quad \text{III.3}$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = \mathbf{0} \quad \text{III.4}$$

$$\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) \quad \text{III.5}$$

Et le problème de la valeur propre est:

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = \mathbf{0} \quad \text{III.6}$$

### III.1.3 Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{\text{int}}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme 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  $\varepsilon_i$ . 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:

$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(\mathbf{r}, \varepsilon) = \mathbf{0}$  Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_V = K_V^2$  en particulier, dans le méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $K_V^2 = \mathbf{0}$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base Kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté vibrationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

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

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

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

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau), r_\tau < S_\tau \quad \text{III.7}$$

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), r_\tau > S_\tau \quad \text{III.8}$$

où  $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\phi_\nu$  et  $\dot{\phi}_\nu$  avec la condition de l'augmentation du lissage e la sphère.

### III.1.3.a Sphères Muffin-tin:

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad \text{III.9}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = -\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\mathbf{k}) \quad \text{III.10}$$

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

$$\gamma_{r\tau'} = \frac{1}{s_{\tau}(2l+1)},$$

Alors la relation (III.7) devient:

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

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

$J_{Lk\tau}(\mathbf{r}\boldsymbol{\tau}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau})$ , où  $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau})$  est une combinaison linéaire de  $\phi_v$  et  $\dot{\phi}_v$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonction de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante:

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

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) \quad \text{III.14}$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) \quad \text{III.15}$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\dot{\phi}_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad \text{III.16}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\phi_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad \text{III.17}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\dot{\phi}_{vlk\tau} J_{lk\tau}\} \quad \text{III.18}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\phi_{vlk\tau} J_{lk\tau}\} \quad \text{III.19}$$

Avec  $\mathbf{W}_{f,g} = \mathbf{S}^2 (\mathbf{f}'\mathbf{g} - \mathbf{f}\mathbf{g}')$  et les coefficients  $\mathbf{a}_{lk\tau}$  et  $\mathbf{b}_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\phi_{Lk\tau}$

Les propriétés d'ortho normalisation sont:

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(\mathbf{r}) r_\tau^2 d\mathbf{r}_\tau = W\{\phi_{vlk\tau} \cdot \phi_{vlk\tau}\} = 1 \quad \text{III.20}$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \dot{\phi}_{vlk\tau}(\mathbf{r}_\tau) r_\tau^2 d\mathbf{r}_\tau \quad \text{III.21}$$

### III.1.3.b Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs:

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielle  $\Omega_{\text{int}}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée pour une fonction lisse pour  $\mathbf{r}_R < \mathbf{s}_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{\mathbf{H}}_{KRL}^K$  [18]

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

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \tilde{\mathbf{H}}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau - \mathbf{R}) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(K + G) e^{i(K+G)r} \quad \text{III.22}$$

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

La fonction de Hankel considérée est  $\mathbf{H}_{KL}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{lk}(\mathbf{r}) i^l \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r})$  d'énergie  $K^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier cette fonction  $\mathbf{H}_{KL}(\mathbf{r})$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour des grandes valeurs de k. La partie divergente de  $\mathbf{H}_{lk}(\mathbf{r})$  doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction choisie afin que transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode FP-LMTO de Weyrich [19], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kL}$  est dérivée de son énergie  $J_{KL}$  insi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à  $K^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{kL}^{(n)}$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n.

Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [20].la transformée de Fourier converge à la valeur  $K^{-(3+n)}$  mais il y a une augmentation de la valeur  $(2l+2n+3)!$  et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n. La même procédure a été employée dans la méthode LMTO Wills [8] par contre S.Savrasov [16] a utilise une approche différente basée sur la méthode Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard [21]

Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $\mathbf{r} < \mathbf{s}$ , ils sont considéré la solution de l'équation:

$$(-\nabla^2 - K^2)\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \mathbf{al} \left(\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{s}}\right)' e^{-r^2\eta^2 + K^2 l \eta^2} t^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad \text{III.23}$$

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

$$\mathbf{al} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+\frac{3}{2}} s^{2l+1} / (2l-1)!! . \text{ Le paramètre le plus important est } \eta \text{ il est choisie}$$

de telle sorte qu'à  $\mathbf{r} > \mathbf{s}$  ,la fonction gaussienne est approximativement égale zéro et  $\eta$  dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s. la solution  $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$  est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r, c'est une fonction régulière pour une valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelques soit r. la fonction  $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$  peut être calculé suivant l'erreur comme d'intégrale:

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} r_l \int_0^\eta \xi^{2l} e^{-r^2 + K^2/4\xi^2} d\xi \quad \text{III.24}$$

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

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty K^2 dK J_l(Kr) \frac{K^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad \text{III.25}$$

le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , les coefficients de Fourier sont donnée par:

$$\tilde{\chi}_{KRI}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi s_R^{l+1} |k+G|'}{\Omega_c(2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_R^2}\right)} Y_L(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{-i(k+G)R} \quad \text{III.26}$$

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{RI}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire  $\tilde{H}_{kl}(\mathcal{S}_R)/\tilde{H}_{kl}(\mathcal{S}_R) = 1 + \delta$  L'erreur  $|\delta|$  est prise pour ne pas dépasser le valeur (0.03) qui entraine le nombre d'onde planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l = 2$  nécessaire pour la convergence. pour les orbitales **s** et **p** ce nombre est de deux à trois fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### III.1.4 Fonctions lisses de Hankel de base «Smoth Hankel function».

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variation non lisse en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raison.

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

#### III.1.4.a Propriétés de base:

dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel[22-23] 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 à  $\exp(-ikr)$ , spécifiée par paramètre d'énergie négatif  $\epsilon = -K^2$ .

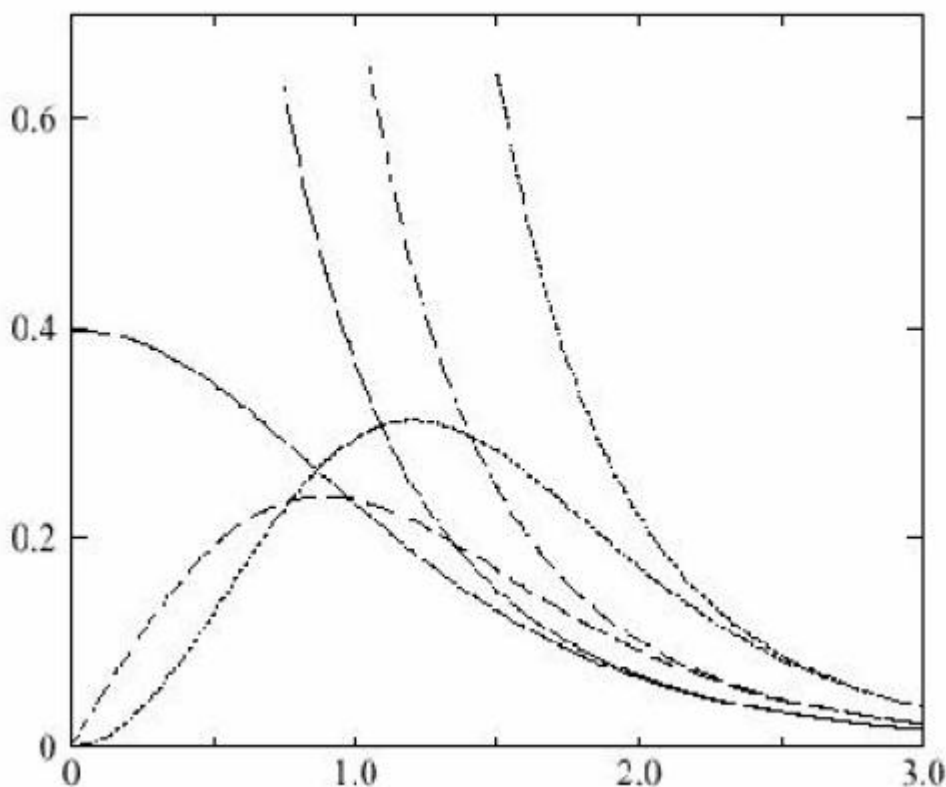
pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^l$  près de  $r=0$  une fois multiplier par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$  le résultat est analytique dans toute les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$  désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. IL il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égale où le gaussien  $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$  est négligeable c'est à dire pour  $r >$



$3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

spécifiquement les valeurs près de  $r=0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissante 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.



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

Pour des grandes 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  $1/r^{l+1}$ . [23,24,25,26]

### III.1.4.b Formalisme des fonctions de Hankel lissées:

les fonction de Hankel lissées sont définies de la manière suivante:

la fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est  $h_0(\mathbf{r}) = e^{-kr}$  où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. comme une fonction de  $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équatio:

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

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi g_0(\mathbf{r}) \quad \text{III.28}$$

une normalisation convenable est donnée par  $g_0(\mathbf{r}) = c \exp(-\frac{r^2}{R_{sm}^2})$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(\mathbf{r})$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante  $r^l$  pour  $r \rightarrow 0$ . les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s,p ,d ect .ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. le polynôme harmonique sphérique  $y(\mathbf{r}) = r^l Y_L$  est un polynôme en x,y et z par exemple  $c(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivées partielles  $-\partial_x$ ,  $\partial_y$  et  $\partial_z$  respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. l'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite ,en appliquant aussi à  $g_0(\mathbf{r})$  donne des courbe en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonction lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(\mathbf{r}) = y_L(-\nabla)h_0(\mathbf{r})$  et satisfont l'équation différentielle:

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(\mathbf{r}) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(\mathbf{r}) \quad \text{III.29}$$

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

entre deux fonctions quelconques. Elle peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [23]

### III.1.4.c Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel:

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

pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont "trop raides" dans la région interstitielle près de la sphère Muffin-Tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure III.2, les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel ,cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autre qui sont considérablement plus localisées.

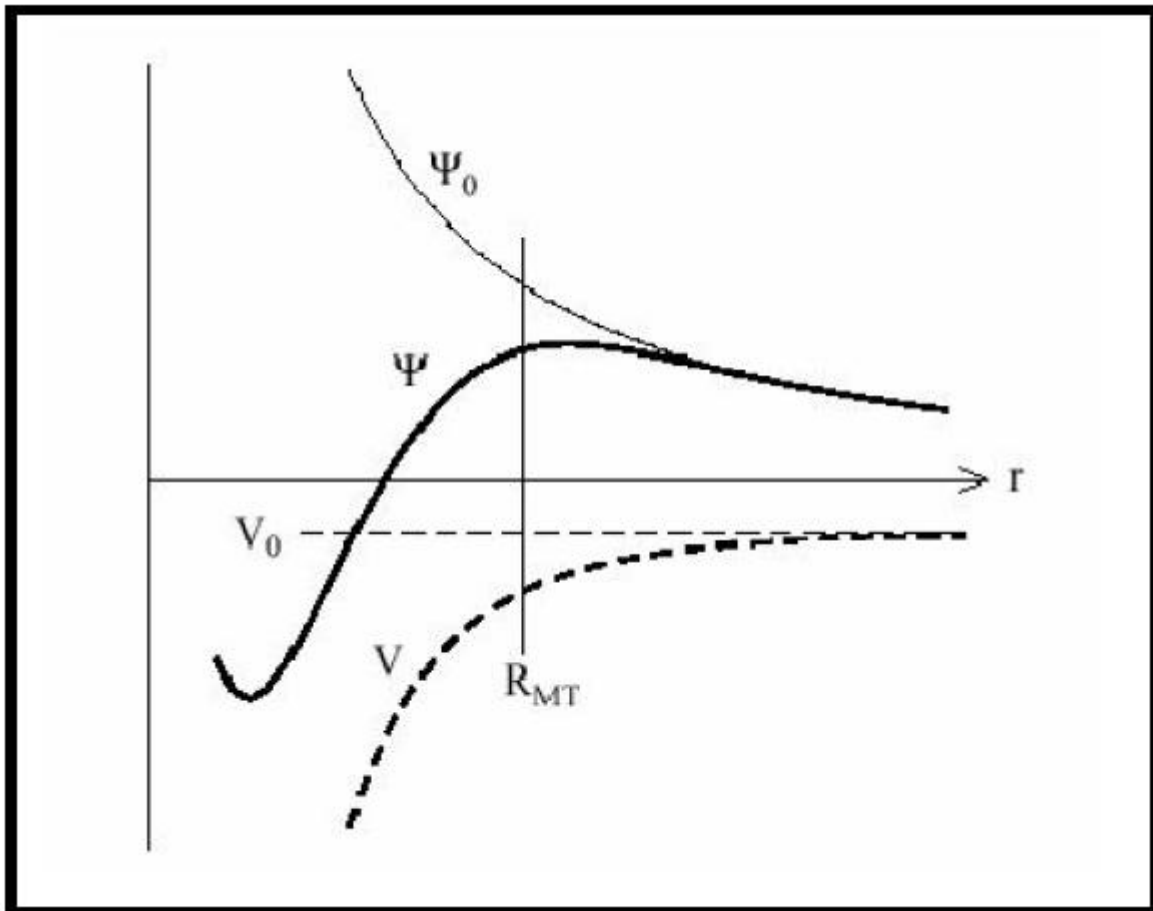
On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être éviter. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible.

Dans les étapes de l'ordre ( $N^3$ ) le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrices [3] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante:

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) H_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{III.30}$$

peuvent être calculés plus efficacement. comme décrit ci dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité ,c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible.



**Figure III.2:** La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.[21]

Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon Muffin-Tin de 2.2 Bohr. pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### III.1.5 Intégrales analytique de deux centres:

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

$$\int \hat{f}_1(\mathbf{r}) * \hat{f}_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}_1 * (\mathbf{q}) \hat{f}_2(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad \text{III.31}$$

Et l'expression explicité pour la transformée de Fourier d'une fonction lissées de Hankel  $H_L(\mathbf{r})$  située à certain emplacement R:

$$\hat{H}_L(\mathbf{q}) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-i\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \quad \text{III.32}$$

$$\text{Où } \gamma = R_{sm}^2/4 \quad \text{III.33}$$

est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles  $q^2$  résultant de la factorisation de Clebesh-Gordan du  $y_L(-i\mathbf{q}) y_L^*(-i\mathbf{q})$ . Ainsi le facteur de phase est  $\exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)]$ , Le

résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaire de  $q^2$  signifient que les fonctions  $\Delta H_L$ ,  $\Delta^2 H_L$  ...ont aussi nécessaire. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux centres est également valide pour les fonctions moléculaires et Bloch -additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta$  aussi bien que des intégrales de coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

### III.1.6 Développement autour d'un site:

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employées est bien pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacement près de la sphère centrale, telles que les atomes proche -voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie  $G_{kl}(\mathbf{r})$  appliquant des opérateurs différentiels à la fonction  $g_0(\mathbf{r}) = C \exp\frac{-r}{R_{SM}}$ .

$$G_{kl}(\mathbf{r}) = \Delta^2 y_L(-\nabla) g_0(\mathbf{r}) \quad \text{III.34}$$

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

$$\int G_{kl}(\mathbf{r}) P_{k'l'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \quad \text{III.35}$$

En fait, il s'avère que  $P_{kl}(\mathbf{r})$  est juste  $G_{kl}(\mathbf{r})$  multiplier par une constante de normalisation. pour développer une fonction arbitraire  $f(\mathbf{r})$  comme une somme de  $P_{kl}$  chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de  $f(\mathbf{r})$  avec le gaussien correspondant:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kl} A_{kl} P_{kl}(\mathbf{r}) \quad \text{III.36}$$

Où

$$A_{kL} = \int f(\mathbf{r})G_{kL}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{III.37}$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de  $\mathbf{K}$ , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  dans la range où  $\mathbf{g}_0(\mathbf{r})$  est plus grande que d'autre termes qui sont incluses. Quand  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissent les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement locale désiré.

Le développement utilisé dans différentes étapes est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y a deux paramètre distincts qui influent sur l'exactitude de l'expression. En choisissant une coupure  $\rho_{max}$  pour les termes dans l'expression, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre  $\rho_{max}$ . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon  $\mathbf{R}_{sm}$  de la projection gaussienne  $\mathbf{G}_{kL}$  quand le choix de  $\mathbf{R}_{sm}$  est plus grande, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de  $\rho_{max}$  choisissant  $\mathbf{R}_{sm}$  dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin.

### III.1.7 Augmentation dans la méthode FP-LMTO:

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 potentiel est utilisée, c'est implicite: bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les variables 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 énergétiques 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 égale pour être lissent " fonctions enveloppes " qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. à l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. spécifiquement, dans la méthode linéaire [3], 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 [18] à un certain nombre d'avantage, 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 fonction de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

### III.1.8 Matrice de chevauchement et Hamiltonien(partie -MT):

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

$$\mathbf{H}_{L'K'\tau'LK\tau}^k = \mathbf{H}_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,MT} + \mathbf{H}_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,NMT} + \mathbf{K}^2 \mathbf{O}_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} + \mathbf{V}_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad \text{III.38}$$

$$\mathbf{O}_{L'K'\tau'Lk\tau}^K = \mathbf{O}_{L'K'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + \mathbf{O}_{L'K'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{III.39}$$

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

la partie MT des matrices de chevauchements et l'Hmiltonien sont définies par les équations suivantes:

$$\mathbf{H}_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,MT} = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad \text{III.40}$$

$$\mathbf{O}_{L'K'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad \text{III.41}$$

### III.1.9 La contribution d'échange et de corrélation:



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

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(\mathbf{r}_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\psi})i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \rho_{\tau}^{sph}(\mathbf{r}_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad \text{III.42}$$

Alors:

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 \quad \text{III.43}$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau})i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{III.44}$$

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

$$V^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau})i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad \text{III.45}$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale [27].

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \text{III.46}$$

### III.1.10 Les fonctions d'ondes:

les fonctions d'ondes décrite par l'équation III.5 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux région, 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.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{k\lambda} \Phi_{LK\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{LK\tau}^{k\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad \text{III.47}$$

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

$$\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{k\lambda} H_{LK\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad \text{III.48}$$

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

$$S_{LK\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^K(K) A_{L'K\tau'}^{K\lambda} \quad \text{III.49}$$

### III.1.11 Calcul de la densité de charge:

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

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

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\psi})i^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{III.50}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrale suivante la zone de Brillouin  $T_{L'K'LK}^{\tau(i)}$  en utilisant les propriétés da transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin par exemple:

$$T_{L'K'LK}^{\tau(i)} = 2f_{K\lambda} A_{L'K'\tau}^{K\lambda} B_{LK\tau}^{K\lambda} \quad \text{III.51}$$

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

$$T_{L'm'K'LK}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l' *}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 K l m_2 K}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad \text{III.52}$$

### III.1.12 Harmoniques sphériques:

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad \text{III.53}$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int Y_{m' l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_n \delta_{m' m} \quad \text{III.54}$$

Et  $P_l^m$  sont des polynôme de Legendre augmenté tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par:

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int C_{L'L}^{l''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad \text{III.55}$$

Où

$$C_{L'L}^{l''} = \int Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{III.56}$$

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

$$C_{l' m' l m}^{l'' -m'} = C_{l'' m -m' l m}^{l' -m'} = (-1)^{m-m'} C_{l' m' l m}^{l'' -m'} \quad \text{III.57}$$

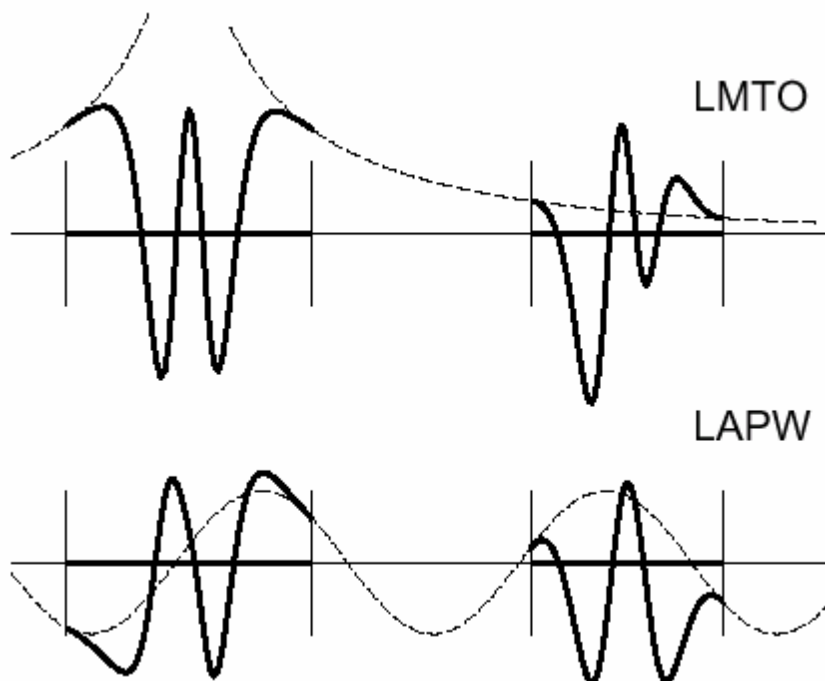
### III.1.13 Augmentation dans la méthode LAPW et LMTO:

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères Muffin-Tin centrée 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 sphérique sont inclus plus tard. les méthodes de tout-électron "all -electron" utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elle utilisent. Ce

choix est légèrement limité par la tâche. d'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie" output". D'autre part, l'ensemble de base devrait être simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans 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 sphérique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. l'approche des orbitales Muffin-Tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont "des fonction de Hankel solide"  $H_L(\mathbf{r}) = h_l(\mathbf{K}, \mathbf{r})Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. le moment angulaire est bien défini  $L = (l, m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont représentées dans la Figure III.3



**Figure III.3:** Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. tout les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse ( à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (ligne plus épaisses) les fonctions enveloppes sont

remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère [3],[28,29,30]

### III.1.14 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO:

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'ou 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, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

-Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandé, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simple analytiquement. ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des propres de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta H_L(\mathbf{r}) = \varepsilon H_L(\mathbf{r})$  où  $\varepsilon = -K^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

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

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont:

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. en plus, parce que fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

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

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états de cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évolution des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $i\nabla$  entre deux fonctions d'ondes.

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

**Références:**

- [1] O.K. Anderson, Solide State Commun.13,133,1973.
- [2] O.K. Anderson and R.G. Wolley, Mol.Phys.26,905,1973.
- [3] O.K. Anderson,Phys.Rev.B 12,3060,1975.
- [4] A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gellat, Phys.Rev.B 19,6094,1979.
- [5] H.L. Skriver, The LMTO Method( Springer-Varlag, Berlin, 1984.
- [6] O.K. Anderson and O.Jespen, Phys.Rev.Lett.53,2571,1984.
- [7] O.K. Anderson and O.Jespen, and D.Glötzel, in Highlights of Condensed-Matter
- [8] Theoty, editd by F.bassani, F. Funmi, and M.P.Tosi (North Holland, New york),1985.
- [9] W.R.L Lambrecht and O.K. Anderson, Phys.Rev.B 34, 2439,1986.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev.136, B 864,1964.
- [11] G.W.Fernando, B.R.Cooper, M.V.Ramana, H.Krakauer, and C.Q.Ma, Phys.Rev.Lett.56, 2999,1986
- [12] J.M.Wills and B.R.Cooper, Phys.Rev.B 36, 3809,1987.
- [13] M.Springborg and O.k. Anderson, J.Chem.Phys.87, 7125, 4987.
- [14] M.Methfessel, Phys.Rev.B 38, 1537, 1987
- [15] M.Methfessel, C.O.Rodriguez, and O.K. Anderson, Phys.Rev.B 40, 2009, 1989.
- [16] S.Savrasov, Phys.Rev.B 46, 12181, 1992.
- [17] S.Y. Saavrasov, Phys.Rev.B 54, 16470, 1996.
- [18] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M.Schulter, Phys.Rev.B 26, 4199, 1982.
- [19] N.W. Ashcroft, N.D.Mermin, Solid state Physiqs, Copyright© 1976 by harcrout, Inc.
- [20] K.H. Weyrich, Phys.Rev.B 37, 10269, 1987.
- [21] M. Methfessel, Mark Van Shilfgraade, and R.A. Casali,« A full-Potential LMTO méthode based on smooth fucnction »,Vol.35 of the series lecture notes in Physics,114-147,2000.
- [22] E.Bott, Diplomarbiet, Technical University Darmstadt, 1997.
- [23] E.Bott, M.Methfessel, W.Krabs, and P.C Smidt, Phys.Rev.B 26, 4199,1982.
- [24] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, Phys.Rev.B 30,678,1984.
- [25] S.R.White, G.E.Margues and L.J.Sham,Sci.Technol.21, 544,1982.
- [26] Q.C.Zhu and H.Kroemer,Phys.Rev.B 27,3519,1983.
- [27] [http://savrasov.Physics.ucdavis.edu/mindlab/Material Research/MIND Lab/Help/DMFT/Lab.htm](http://savrasov.Physics.ucdavis.edu/mindlab/Material%20Research/MIND%20Lab/Help/DMFT/Lab.htm).
- [28] C.G.Broyden, Math.Comp.L9,577, 1965.
- [29] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys.Rev.B 33,8800, 1986.

[30] [www.Physics.ucdavis.edu/~mindlab/](http://www.Physics.ucdavis.edu/~mindlab/).

# CHAPITRE

## IV



## IV Résultat et discussions:

### IV.1 Introduction:

La détermination des propriétés structurales est l'étape la plus importante pour développer les autres propriétés physiques d'un matériau. Etant donné que ces dernières dépendent du paramètre cristallin optimisé.

les propriétés structurales consistent à déterminer le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ , c'est pourquoi, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale pour des valeurs du paramètre du réseau au voisinage du paramètre expérimental. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode de premier principe, c'est la méthode FP-LMTO: ( Full potential Linear Muffin-Tin Orbital) [1-2] cette méthode traite les régions des sphères et interstitielles de la même forme, avec des améliorations de la précision des valeurs propres. En même temps cette méthode emploie une base plus complète que ses prédécesseurs. Le cristal est divisé en deux régions: des sphères muffin-tin non chevauchées entourant chaque atome, et la région interstitielle entre les sphères.

Dans les sphères, le potentiel est augmenté en harmoniques sphériques, tandis qu'à l'intérieur des régions interstitielles, il est augmenté en termes des transformés de Fourier. La méthode FP-LMTO demande beaucoup de temps pour le calcul, mais fournit une meilleure précision comparée à l'approximation de la sphère atomique (ASA).

Notre étude de ce matériau intéresse les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques. des conclusions sont tirées dans la dernière section.

### IV.2 Détail du Calcul:

Les calculs ont été effectués par le code LMTART (Mstudio Mindlab5.0) [3]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères (IR). Le code utilise une base plus complète que d'autres programmes conçus pour le même objectif. Dans la région (IR), les fonctions de base sont présentées par des séries de Fourier. A l'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code « Mstudio Mindlab 5.0 » permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique et

déterminer la densité d'état, le densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4] dans la version LDA (approximation de la densité local).

Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation LDA et l'approximation de la densité de spin locale LSDA paramétrées par Perdew -Wang [5] Les fonctions de bases, les densité électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle. Dans ce travail le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à  $l_{\max}=6$  à l'intérieur des sphères Muffin-Tin. pour l'intégration on a utilisé une maille de (6,6,6) points -K dans la première zone de Brillouin. Dans l'approche de Kohn et Sham, le problème le plus durable est fait qu'il y a des méthodes non symétrique développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation.les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendances d'être localisé et fortement en interactions tel que les électrons des couches 4f des ions terres rares. De ce fait nous avons opté pour une autre approche, quoiqu'un peu phénoménologique, mais qui a le mérite de tenir compte de la contribution réaliste des effets d'échange et de corrélation des électrons 4f .il s'agit d'introduire un terme supplémentaire U, terme d'Hubbard [6] à l'hamiltonien de la méthode LDA.

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques [7], élastiques et thermodynamiques des skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  remplis sont représentés. Le présent travail est également étendu aux constantes élastiques tels que le module **B**, le facteur anisotropie **A**, module de cisaillement **G**, module de Young **E**, la  $\nu$  de Poisson, le ratio **B/G** pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  avec une pression de l'ordre 0-50 Gpa sont étudiées. les variations de volume de la cellule primitive, la capacité thermique et la température de Debye  $\theta_D$ , l'énergie de Gibbs avec la pression et la température dans la gamme de 0 à 50Gpa et de 0 à 1600K, sont calculés respectivement avec succès.

#### **IV.2.1 Les propriétés structurales du skutterudite $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ :**

l'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'information sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissances de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autre propriétés physique(électroniques, élastiques et optiques)

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau a savoir les paramètres de maille  $a_0$  le module de compressibilité  $B_0$  (Bulk modulus) et sa dérivée  $B'$ ; cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Le calcul de l'énergie structurale a été fait d'une façon auto-cohérente, les valeurs des rayons muffin-tin de chaque atome, l'énergie de cutoff ( $E_{cut}$ ) et les nombre des ondes planes utilisées sont donnée dans le tableau IV.1

<b>EuOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub></b>			
<b>NPW</b>			
LDA		39326	
LSDA		39326	
<b>Ecut-off(Ry)</b>			
LDA		90.22283	
LSDA		90.22283	
<b>Atom</b>			
MTS(a.u)	<b>Eu</b>	<b>Os</b>	<b>Sb</b>
LDA	3.972	2.451	2.451
LSDA	3.972	2.451	2.451

**Tableau IV.1:** le nombre des ondes planes utilisées (NPW), énergie de cut-off (Ryd) et le rayon de la muffin-tin sphère (MTS) (a.u).

Les propriétés structurales de l'état d'équilibre tel que le paramètre d'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$ , ces derniers sont déterminés par l'ajustement de la courbe en fonction du volume  $E(V)$  par l'équation de Murnaghan [8] donnée par l'expression suivante:

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

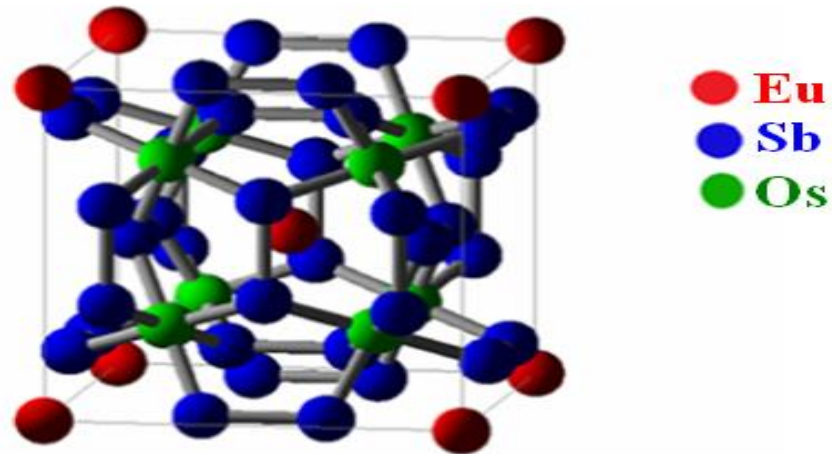
Où  $V_0$  est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$  est donnée par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_{tot}(V)$  (équation IV.2) le module de compressibilité  $B$  est déterminé par l'équation (IV.3) et la dérivée du module de compressibilité est déterminée à partir de l'équation (IV.2):

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV.2}$$

Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$ ,  $B'$  sont respectivement l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

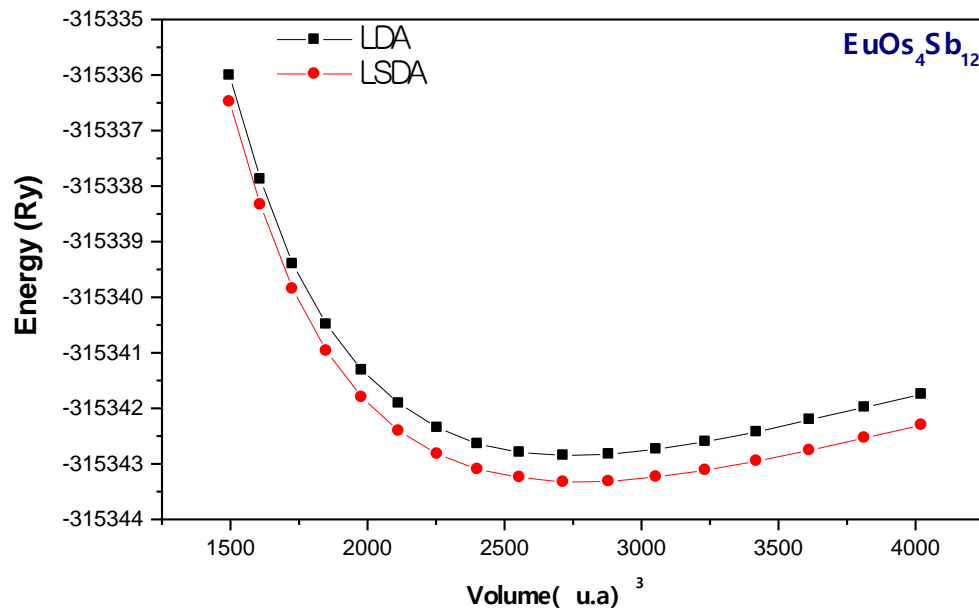
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

IV.3



**Figure IV.1:** structure cristalline du Skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume est représentée par la figure IV.2



**Figure IV.2:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée sont reportés dans le tableau (IV.2). pour valider nos résultats ce tableau contient également des résultats expérimentaux et d'autres calculs. en confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature (dans le but d'avoir une comparaison avec les résultats d'autres chercheurs).

<b>EuOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub></b>	<b><math>a_0</math></b>	<b><math>y</math></b>	<b><math>z</math></b>	<b><math>B</math></b>	<b><math>B'</math></b>	<b><math>E_0</math></b>
<b>Present</b>						
LDA	9.36703	0.3305	0.156	107.77	4.065	-315342.84297
LSDA	9.38830	0.3309	0.159	102.90	4.110	-315343.32784
<b>Other. Cal</b>						
EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> [13]	9.3255	0.34113	0.15625			
EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> [37]	9.3187					
(CeOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> ) [39]	9.292			123	3.867	-311370.9325
(CeFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> ) [40]	8.958			117.0	5.73	
(LaOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> ) [41]	9.307					
(PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> ) [42]	9.303					
(NdOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> ) [43]	9.3024					
(PrFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub> ) [44]	7.6776	0.3525	0.151	186.7916	3.6965	-236821.45838
(UFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub> ) [45]	7.651	0.3503	0.1491	199.227	3.585	

**Tableau IV.2:** le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité, sa dérivée première et les paramètres internes  $y$  et  $z$  du EuOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

La courbe de l'énergie totale en termes de volume de la cellule est équipée par l'équation d'état de Murnaghan (EOS). La valeur du module de compressibilité et sa dérivée première ( $B$  et  $B'$ ) sont évaluées à 107.77 GPa et 4.065 GPa respectivement par l'approximation LDA. A notre connaissance aucune valeur expérimentale ou théorique n'est apparue dans la littérature pour le comparer avec nos résultats théoriques.

#### IV.2.2 Les propriétés élastiques:

La connaissance des propriétés élastiques conduit à la pleine connaissance de la réponse du matériau à eu lieu le stress que les forces externes appliquées. Les différents modules élastiques sont exprimables en termes de constante élastique de sorte que la détermination de ces constantes permettra leur calcul.

Les propriétés élastiques fournissent des information sur la capacité des matériaux et la déformation sous des forces externes appliquées. Par conséquent, la stabilité, la rigidité et la phase structurale des matériaux sont modifiés. Pour notre composé étudié qui est cristallin cubique, n'a que trois élément de symétrie différentes,  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$  qui représente à son tour trois égalités couplés,  $C_{11}=C_{22}=C_{33}$ ,  $C_{12}=C_{23}=C_{31}=C_{55}$  et  $C_{44}=C_{66}$ . une seule souche non nulle premier et quatrième composants, ce qui donne une méthode très efficace pour le calcul des constantes élastiques pour le système cubique, donc pour le calcul des constantes élastiques  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ , nous avons utilisé la méthode de Mehl [9-10] d'imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression. Pour calculer la différence de module élasticité  $C_{11}-C_{12}$ , nous appliquons la souche orthorhombique tenseur suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\delta & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{IV.4}$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée

L'application de cette contrainte implique un changement de l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte  $E(0)$  ainsi pour l'énergie avec déformation [11] on a:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad \text{IV.5}$$

Où  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial(sans contrainte) et  $V$  est le volume de la maille unité.

Pour calculer la constante élastique  $C_{44}$  on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \delta/2 & \mathbf{0} \\ \delta/2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad \text{IV.6}$$

La forme diagonalisée de se tenseur est donnée par:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta/2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\delta/2 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad \text{IV.7}$$

L'expression de l'énergie totale devient:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad \text{IV.8}$$

L'énergie correspondante est alors résulte de la contrainte appliquée à orthorhombique (a) et monoclinique (b) du composé étudié  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

En combinant l'équation les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  tandis que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (IV.8)

A partir de la détermination des constante élastique  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  il est possible de calculer d'autre constante mécaniques(élastique)

Le module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  sont souvent mesurés pour les matériaux poly cristallins, et sont calculés en fonction des constantes élastiques  $C_{ij}$  déjà calculées en utilisant les relations.

Le facteur d'anisotropie Zener  $A$  est une mesure du degré d'anisotropie à l'état solide. Il prend la valeur 1 pour un matériau complètement isotrope. Pour des valeurs plus petites ou plus grandes que l'unité, il est une mesure du degré d'anisotropie. Le facteur de Zener ( $A$ ) est calculé à partir des valeurs actuelles des constantes élastique, il est défini en utilisant la relation [12-14]

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{IV.9}$$

Le module de cisaillement ou module de glissement  $G$  est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope [15]  $G$  est défini comme la rapport de la contrainte de cisaillement à la déformation de cisaillement, il est définie en utilisant la relation suivante:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3 C_{44}}{5} \quad \text{IV.10}$$

Le coefficient de Poisson  $\sigma$  [16], décrit le rapport entre la relation latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale, il est définie en utilisant la relation suivante:

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{IV.11}$$

Le module de Young  $E$  [17] où module d'élasticité (longitudinale) où encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope. il est défini en utilisant la relation suivante:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{IV.12}$$

Nos résultats concernant le module de compressibilité, le facteur d'anisotropie ( $A$ ), le module de Yong ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  en utilisant l'approximation LDA sont données dans le tableau (IV.3)

$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$\sigma$	$A$	$B/G$
<b>0</b>	154.4422	84.4395	79.1885	107.773	61.5136	155.0432	0.2502	2.2624	1.7520
$(\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12})^{[46]}$	245	62	63	123	74	186	0.39	0.25	1.65
$(\text{PrFe}_4\text{P}_{12})^{[47]}$	437.557	61.4087	156.288	186.791	169.00246	389.53	0.931	0.152	1.10
$(\text{UFe}_4\text{P}_{12})^{[48]}$	524.11	36.787	386.83	199.227	329.56	637.83	1.59	-0.003	0.60
<b>+10</b>	172.1316	75.5946	86.1920	107.773	71.0226	174.0693	0,2298	1.7856	1.5174
<b>+20</b>	185.8349	68.7430	118.3246	107.773	94.4131	219.2238	0,1609	2.0210	1.1415
<b>+30</b>	201.9765	60.6722	118.3438	107.773	99.2696	227.8514	0,1476	1,6750	1.0856
<b>+40</b>	220.0745	51.6232	134.1568	107.773	114.1843	253.1501	0,1085	1,5928	0.9438
<b>+50</b>	233.3887	44.9661	147.1191	107.773	125.9559	271.9315	0.0794	1.5615	0.8556

**Tableau IV.3:** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa), le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\sigma$ , le paramètre d'anisotropie  $A$ , et le rapport de Paugh pour différentes pression hydrostatique.

Pour étudié la stabilité de Composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  on a calculé les constantes élastiques du réseau et on a comparé les résultats obtenus avec les critères de stabilité à l'aide des relations [18-19] suivante:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad \text{IV.13}$$

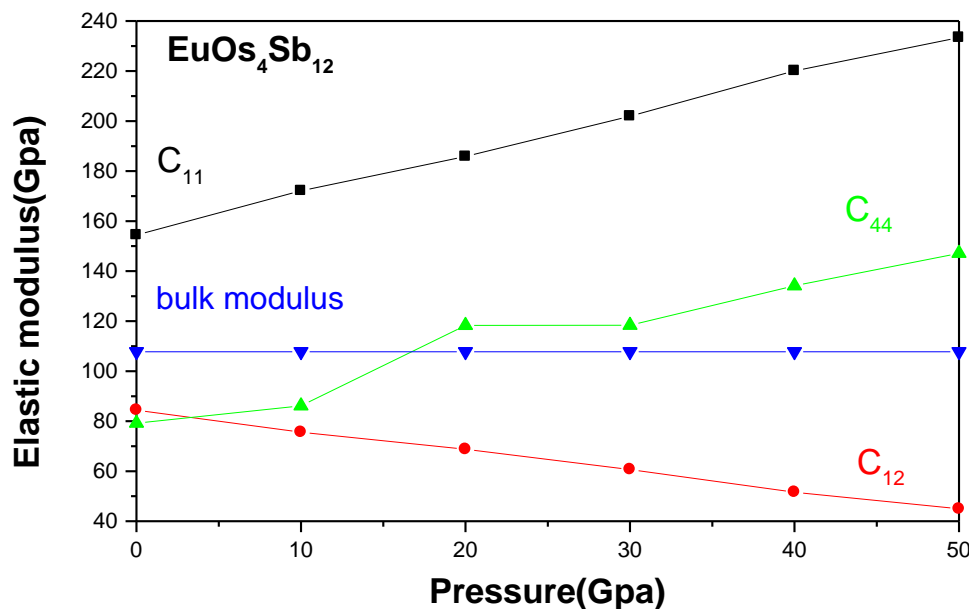
Nous avons trouvé que nos composé est élastiquement stable. nos constantes élastiques calculées respectent également les conditions de stabilité, ce qui signifie que:

$$C_{12} < B < C_{11} \quad \text{IV.14}$$



On remarque que la valeur de  $B$  (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques, a presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage  $E_{\text{tot}}(v)$  en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS).

Une des propriétés les plus importantes de solide cristalline est le taux d'anisotropie élastique représenté par l'équation (IV.9). Cette propriété a une implication importante dans les sciences de l'ingénierie, car il est fortement corrélé avec la possibilité d'introduire des microfissures dans les matériaux [20]. Essentiellement, tous les cristaux sont connus élastique anisotrope. Pour cristaux isotrope ( $A$ ) est égale à **1.0** alors que toute valeur inférieure ou supérieure à **1.0** indique anisotropie. L'amplitude de déviation par rapport à une valeur de **1.0** mesure le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Dans notre cas anisotropie «  $A$  » valeurs varient de 2.2624 à 1.5615 à diverses pressions, ce qui indique que ce composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  est anisotrope. Selon la formule empirique de Pugh [21] qui stipule que la valeur critique qui sépare matériaux ductiles et fragiles est d'environ **1.75** ; lorsque le rapport  $B/G \geq 1.75$  on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile. Dans notre cas le rapport  $B/G$  varie de 1.7520 à 0.8556 à diverses pressions et indiquent que ce composé est classé comme un matériau fragile.



**Figure IV.3:** Graphe représentant les constantes élastiques en fonction de la pression du matériau  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$

### IV.2.3 Les propriétés thermodynamiques:

le calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux est très important dans le domaine de la physique des solides et les applications industriels. En outre ,d'enquêter sur ces propriétés est d'un grand intérêt d'entendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsque soumis à l'effet de la haute pression et haute température d'environnement.

pour étudier les propriétés thermodynamiques de  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  nous appliquons le modèle quasi harmonique de Debye de la mise en œuvre dans le programme Gibbs [22-23]

Le modèle quasi harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamique à partir de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire  $E(V)$ . Les propriétés thermique sont déterminées pour des températures allant de 0 à 1600K, où le modèle quasi harmonique reste entièrement valable. Dans lequel la fonction de Gibbs  $G^*(V,P,T)$  est exprimée comme suit:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V), T] \quad \text{IV.15}$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la condition de pression hydrostatique constante , $\theta_D$  est la température de Debye et  $A_{vib}$  est l'énergie libre de HELMOHOLTZ vibratoire conformément à la quasi harmonique modèle Debye de la densité des états de phonons, on peut écrire  $A_{vib}$  [24]

$$A_{vib}(\theta, T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{IV.16}$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par unité formulaire , $K_B$  constante de Boltzmann,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  représente l'intégrale de Debye, pour un solide isotrope  $\theta_D$  exprimé comme [24] [25]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left( 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad \text{IV.17}$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par motif élémentaire.  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique mesurer la compressibilité de cristal qui approchée par la compressibilité statique [23] [26]

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{IV.18}$$

$f(\sigma)$  est donnée par l'équations (IV.19) [27-28]

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad \text{IV.19}$$

Où  $\sigma$  est le coefficient de poison. Par conséquent, la fonction de Gibbs non équilibrée  $G^*(V,P,T)$  en fonction de  $(V,P,T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$  en tant que:

$$\left[ \frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad \text{IV.20}$$

L'équation thermique (EOS)  $V(P,T)$  peut être obtenu par résolution de l'équation (IV.20) et en vrac module isotherme  $B_T$  est donné par:

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\delta^2 G^*(V,P,T)}{\delta^2 V} \right)_{P,T} \quad \text{IV.21}$$

Les quantités thermodynamiques, par exemple, calorifiques  $C_V$  à volume stable et  $C_P$  à une pression stable, l'entropie  $S$ , et les énergies internes ont été calculés en appliquant les relations suivantes [29-31]:

$$C_V = 3nK \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad \text{IV.22}$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad \text{IV.23}$$

$$S = nKT \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}) \right] \quad \text{IV.24}$$

$$U = nKT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \quad \text{IV.25}$$

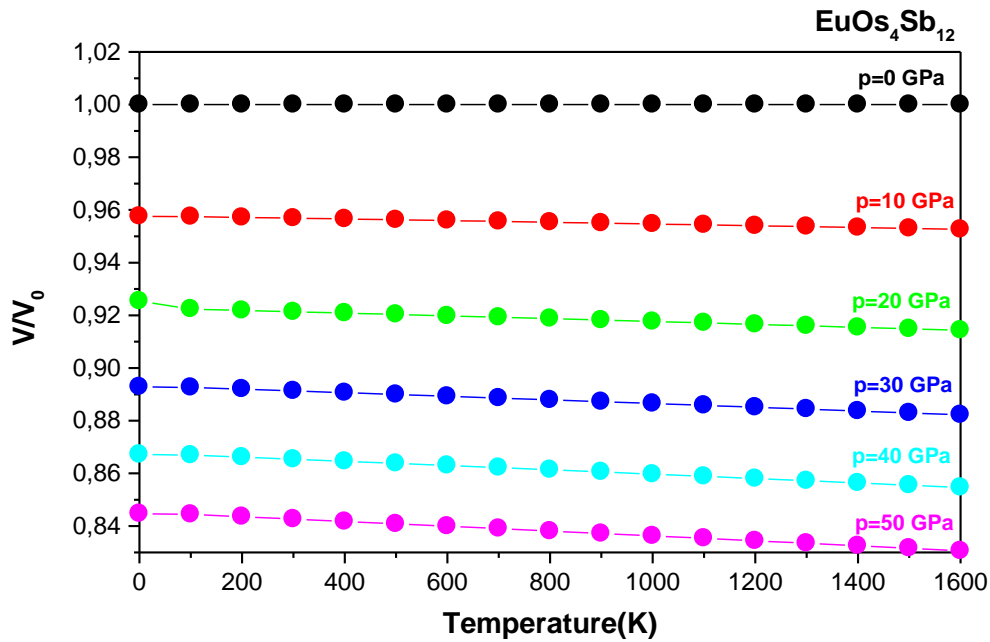
Où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique et  $\gamma$  sont les paramètres Grüneissen qui sont données par les relations suivantes:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{IV.26}$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad \text{IV.27}$$

### IV.2.3.1 Influence de la température sur le volume normalisé:

La relation entre le volume et la pression à températures différentes est représentée sur la figure IV.4. Le rapport  $V/V_0$  diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. D'autre part, avec l'augmentation de pression  $P$ , le rapport  $V/V_0$  diminue à une température donnée.

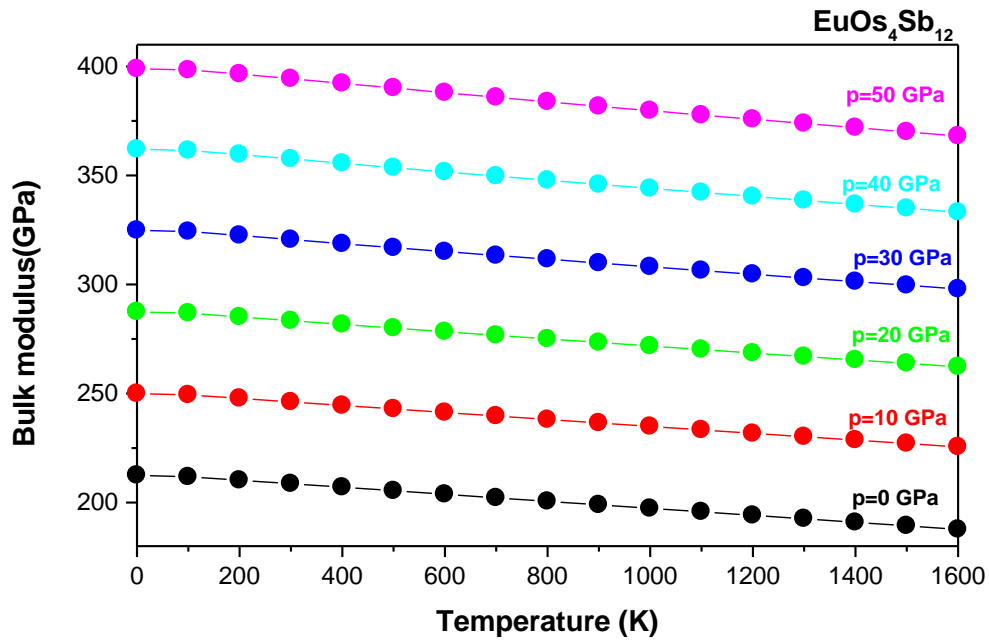


**Figure IV.4:** la pression et la dépendance de la température du volume par rapport à  $V/V_0$  pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

#### IV.2.3.2 Influence de la température sur module de compressibilité:

Le module de compressibilité  $\mathbf{B}$  d'une substance est une mesure de la résistance à la compression de cette substance. Il est défini comme le rapport entre l'augmentation de la pression infinitésimale et la diminution relative du volume qui en résulte.

La variation en fonction de la température du module de compressibilité  $\mathbf{B}$  pour le composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  est représentée sur la figure IV.5 on peut remarque que le module de compressibilité est à peu près constant de 0 à 100K et diminue linéairement avec l'augmentation de la température de  $T > 100\text{K}$ . La diminution apparente du module avec augmentation de la température en attendant. Il augmente quand la pression augmente en termes de résultats de température croissante de l'effet de la température et de la pression sur le matériau.



**Figure IV.5:** Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

### IV.2.3.3 Influence de la température sur les capacité calorifiques:

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

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \text{IV.28}$$

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

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

$$H = E + PV \quad \text{IV.29}$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT} \quad \text{IV.30}$$

Soit:

$$C_P = C_V + \frac{dPV}{dT} \quad \text{IV.31}$$

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

$$C_P = C_V \quad \text{IV.32}$$

La loi de Dulong et Petit [32] énoncée en 1819 donne une valeur voisine de  $3R$  où  $R$  à la capacité calorifique molaire pour les gaz parfaits.

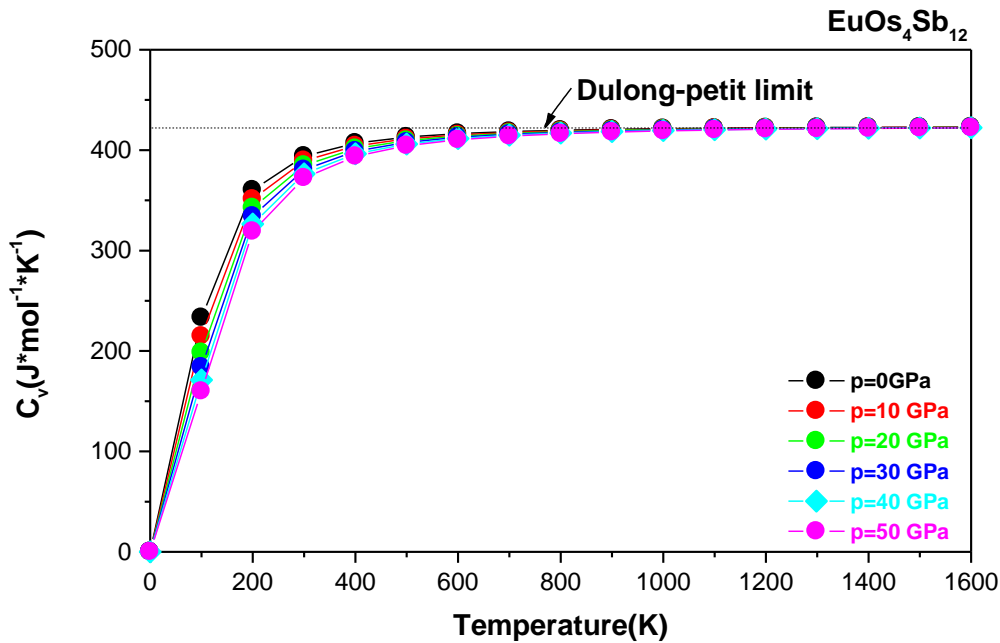
La loi de Newmann et Kopp affirme que la chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants, la capacité calorifique des composées formés de deux atomes devrait être égale au double de celle observée pour les composés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

Dans le cas des solides, la loi de Dulong et Petit à haute températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température,  $C_V$  varie en  $T^3$  [33] du fait de la contribution des phonons. La contribution des électrons qui est proportionnelle à la température est ajoutée pour les métaux.

La variation de la capacité  $C_V$  en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 50 GPa pour le skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  est montrée sur la figure IV.6

Il se trouve que lorsque  $T < 600 \text{ K}$ , la capacité thermique  $C_V$  dépend de la température et à la pression. Lorsque la température est constante,  $C_V$  diminue avec les pressions appliquées. Alors qu'à haute température  $T > 600 \text{ K}$ ,  $C_V$  tend à la limite Dulong-Petite [32] qui est

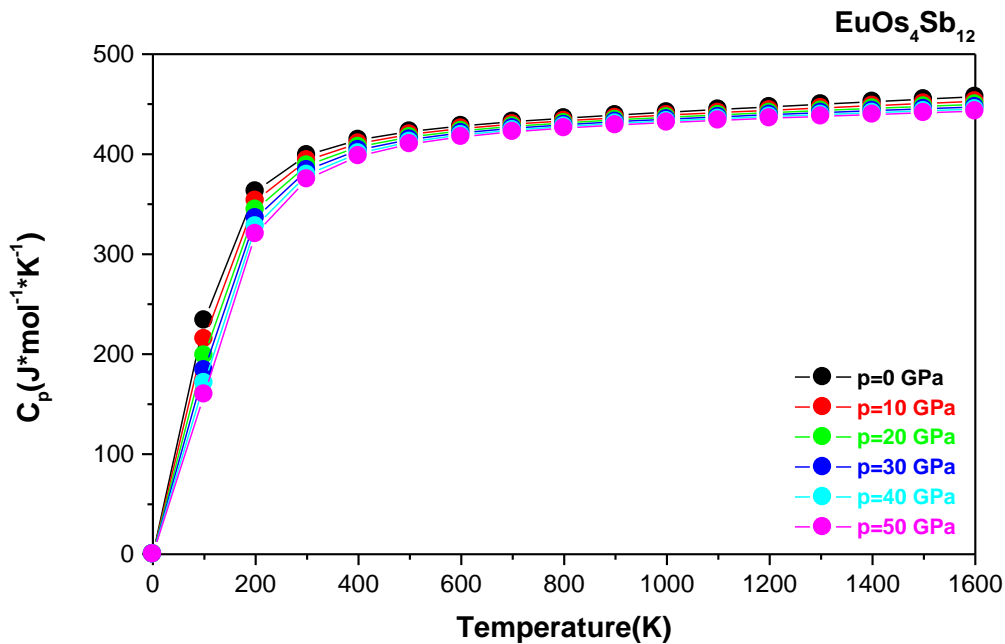
commun à tous les solides à haute température. Lorsque,  $C_V$  tend à se rapprocher  $419.16(\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$



**Figure IV.6:** Variation de la capacité calorifique  $C_V$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

La capacité thermique massique à pression constante  $C_P$  est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpie en fonction de la température pour une phase donnée. Elle s'exprime en joule par Kelvin et par kilogramme ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ou éventuellement en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (capacité thermique molaire) à condition d'avoir défini la mole.

La variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  en fonction de la température à différentes pressions est illustrée sur la figure (IV.7). Aux basses températures  $C_P$  et  $C_V$  ont le même comportement, c'est-à-dire une évolution en  $T^3$ . Cependant, pour les hautes températures  $C_P$  affiche un comportement différent de celui de  $C_V$  : elle ne tend pas vers une valeur constante. Elle continue de croître, nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique. À une température  $T=300\text{K}$  et à pression nulle, les valeurs obtenues de  $C_P$  sont égales à  $399 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



**Figure IV.7:** Variation de la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

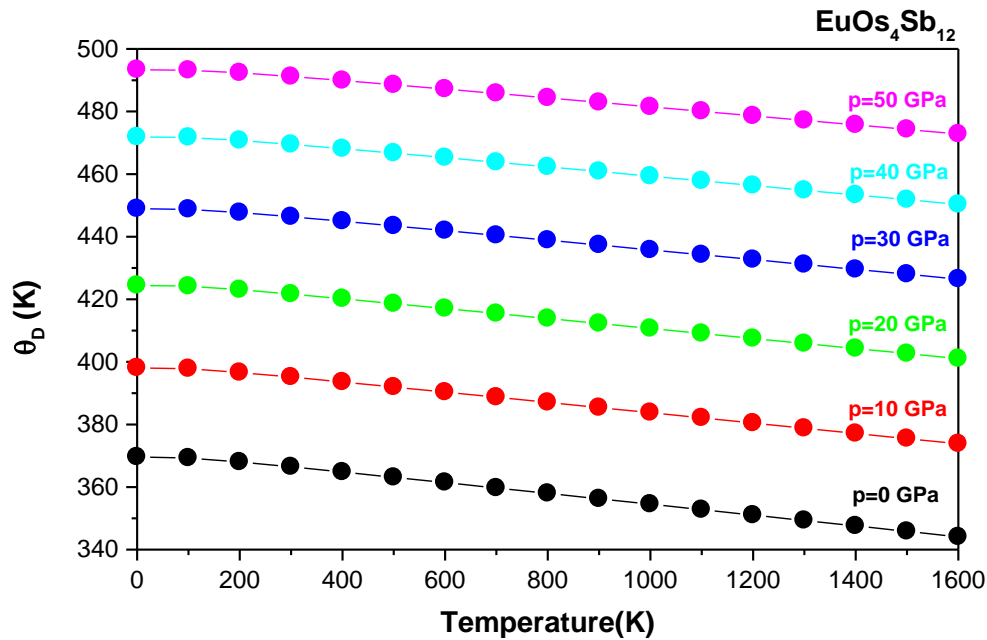
#### IV.2.3.4 Influence de la température sur la température de Debye:

En physique statistique et physique de solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température.

La figure IV.8 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression, on voit que  $\theta_D$  est à peu près constante de 0 à 200 K et diminue linéairement avec l'augmentation de température de  $T > 200$  K. Il est également montré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

La valeur  $\theta_D$  calculée à la pression et la température de zéro est égale à 369.64 K. Ce pourrait être une indication que le modèle de Debye quasi-harmonique est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de temps de calcul.





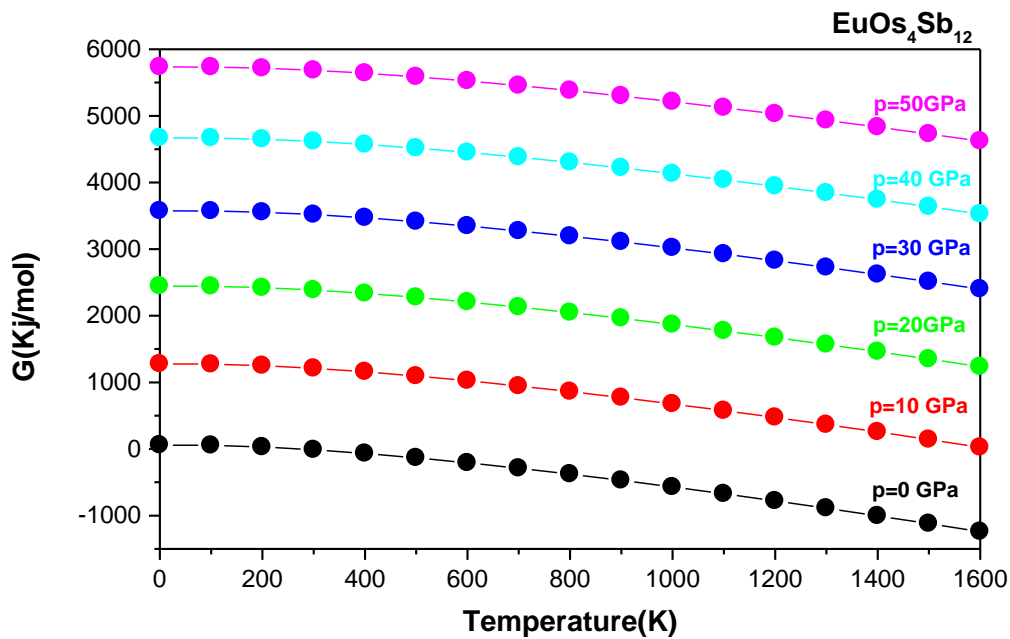
**Figure IV.8:** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

#### IV.2.3.5 Influence de la température sur l'énergie de Gibbs:

La figure IV.9 illustre la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température et de la pression. On peut voir que l'énergie libre de Gibbs  $G$  est à peu près constante de 0 à 200 K et décroît linéairement lorsque la température augmente à partir de  $T > 200$  K. Il est également montré que lorsque la pression augmente, l'énergie libre de Gibbs  $G$  augmente presque linéairement avec la pression appliquée.

#### IV.2.4 Les propriétés électroniques:

En physique de solide, 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 les valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

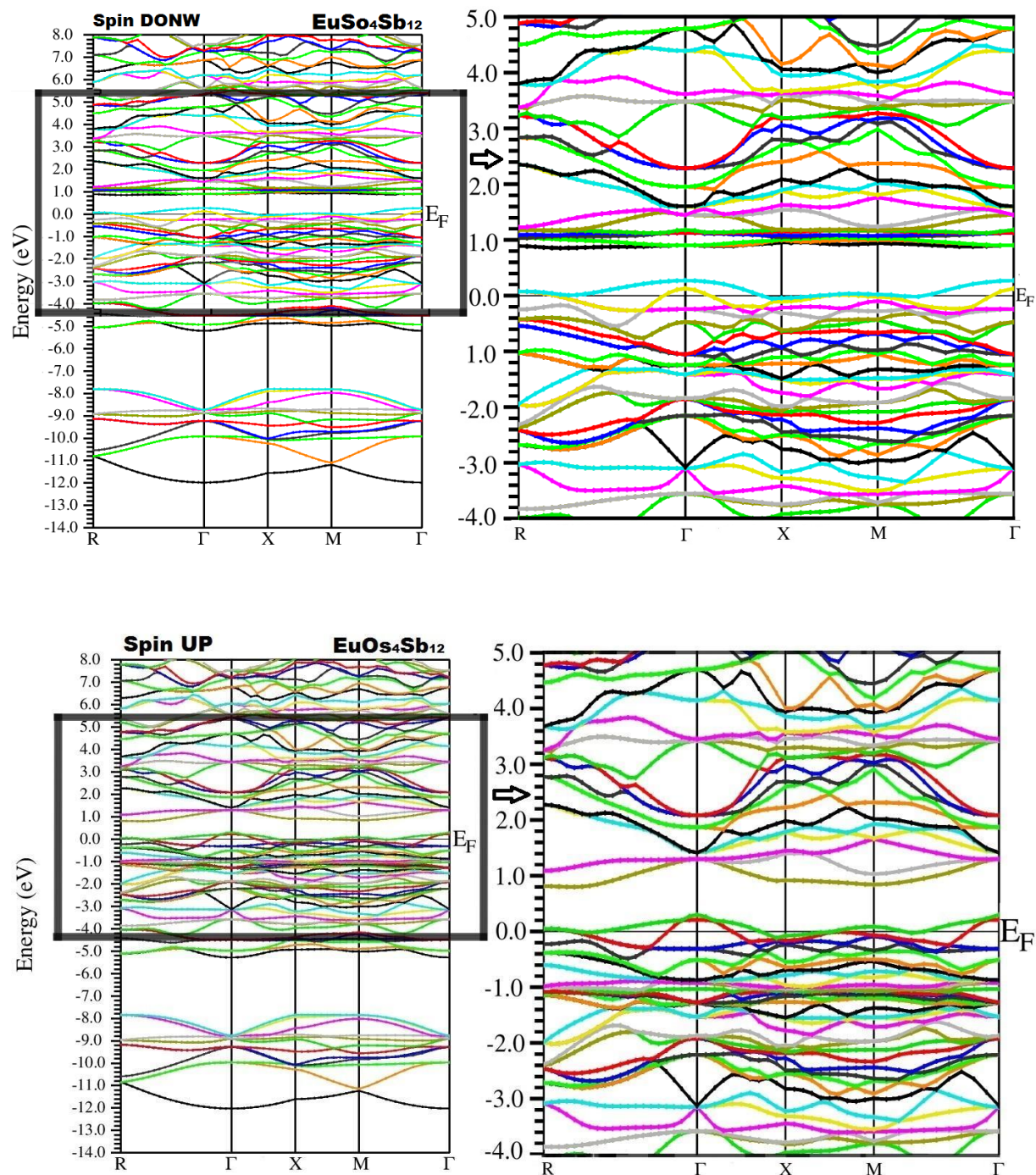


**Figure IV.9:** Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

#### IV.2.4.1 Structure de bande d'énergie:

La structure de bande de la skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  a été étudiée en utilisant les paramètres de la maille à l'état d'équilibre. Les structures de bandes polarisées par spin, calculées selon les directions de haute symétrie dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin à la constante de réseau à l'état d'équilibre, sont représentées dans la Figure IV.10, ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA.

D'après la figure 10, notre calcul de la structure de bande à polarisation de spin du composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  à l'aide de LSDA, , montre que le haut de la bande de valence traverse le niveau de Fermi (voir l'agrandissement de la région  $[-4 \text{ eV } 5 \text{ eV}]$  c'est à dire les bandes d'énergie sont fortement peuplées juste en dessous du niveau de Fermi pour le canal de spin up qui est principalement alimenté par les électrons  $\text{Eu } 4f$ , comme le montrent les diagrammes DOS partiels. Comme dans le cas de spin down, la région d'énergie de 4,8 eV est très peuplée par les bandes dues aux électrons  $\text{Eu-}4f$ . Pour comprendre la possibilité d'une application thermoélectrique de skutterudites remplies, nous analysons la région proche de 0 eV, prise comme niveau de Fermi  $E_F$



**Figure IV.10:** Structure de bande électronique du  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  spin-up et spin down calculées avec LSDA.

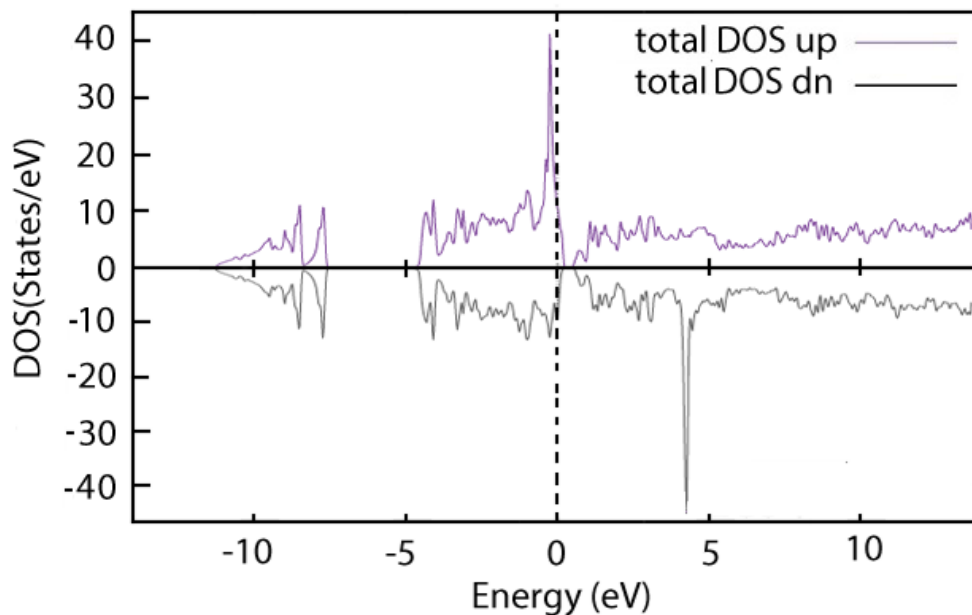
La contribution de l'état 4f de l'atome d'Eu dans le canal de spin up montre les caractéristiques du composé skutterudite, ce qui implique également la nature métallique de

ce type de composé. D'après le graphique DOS, il est également clair l'absence une hybridation entre les états Eu-4f et Os-5d dans la région de valence, indiquant la nature métallique de ce composé. la présence du petit pseudo-intervalle au-dessus de EF et le caractère métallique dans notre calcul indiquent que ce composé est un matériau efficace pour l'application thermoélectrique, D'autre part, il existe un comportement semi-conducteur signalé pour CeOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> [34]

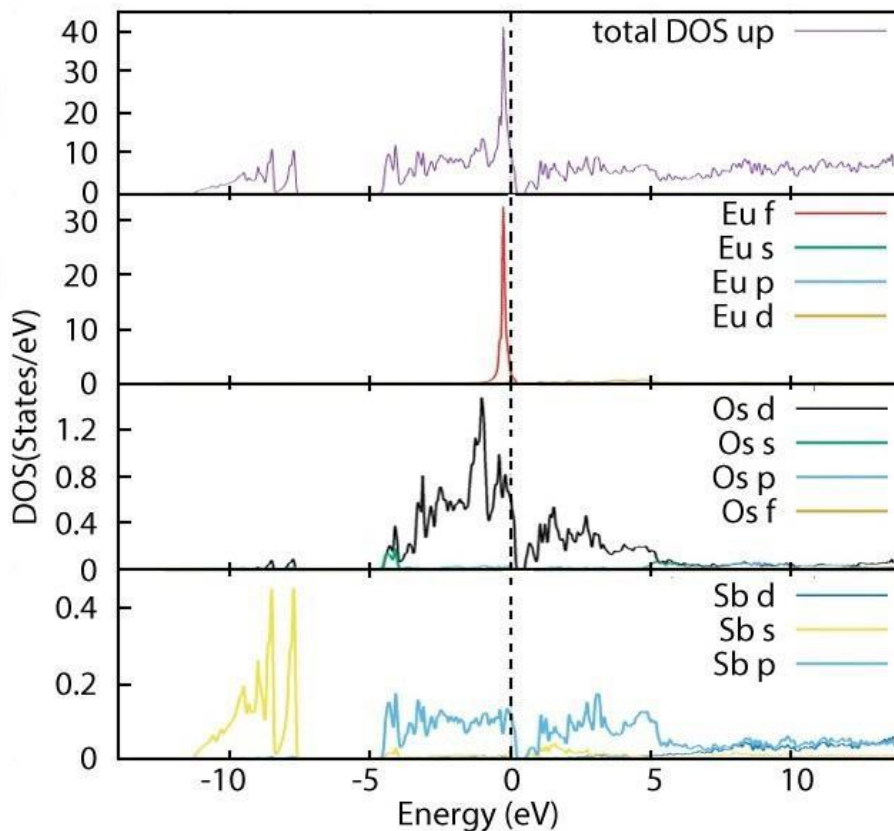
#### IV.2.4.2 Densité d'état:

Les densité d'états DOS (Density Of States) apparaît dans nombreux domaines de la physique. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore le spectre de photoémission des solides qui exigent la connaissance de Dos. De point de vue théorique, la densité d'état contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi. Ces phénomènes réclament des calculs détaillés de la densité d'état électronique.

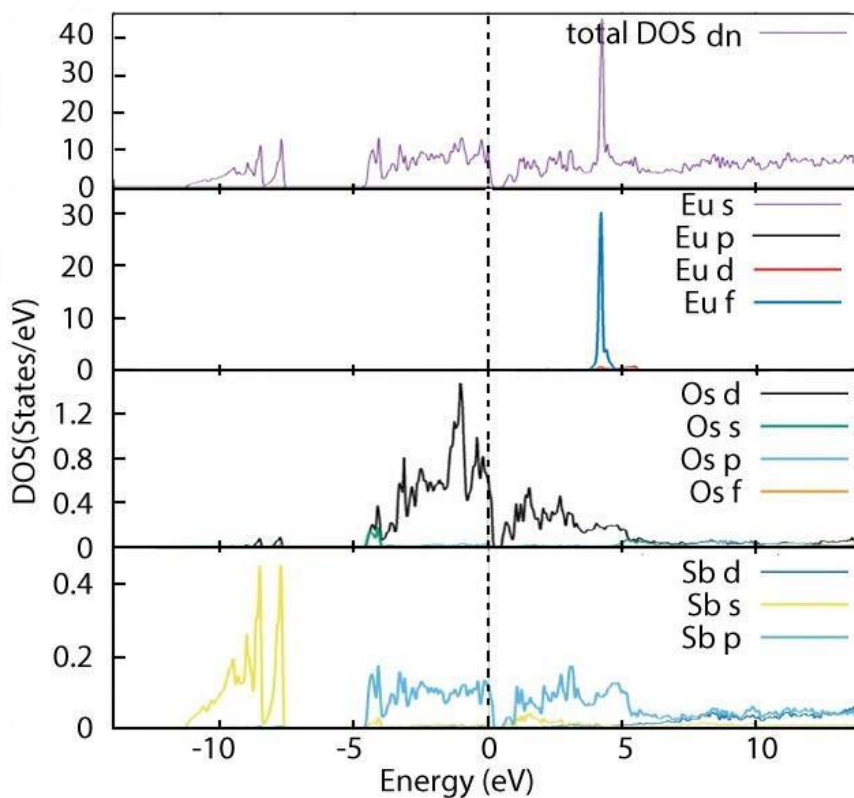
Pour l'élucidation de la nature des bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle de Skutterudite EuOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> à l'aide de l'approximation LSDA Les résultats sont montrés dans les figure IV.11,IV.12 et IV.13.



**Figure IV.11:** Densité d'états totales de EuOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> avec polarisation de spin-up et spin down.



**Figure IV.12:** La densité d'état partielle de  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  avec polarisation de spin-up



**Figure IV.13:** La densité d'état partielle de  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  avec polarisation de spin down.

Les figure IV.12 ,IV.13 montrent qu'il existe une symétrie entre le spin- up et spin down du composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

Les figure IV.12 ,IV.13 montrent qu'il existe une symétrie entre le spin- up et spin down du composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ . À partir du graphique Dos, on peut conclure que la division du DOS dans les canaux de spin up et spin down s'est produite ont été observés dans l'état Eu-4f qui contribuent à la nature magnétique du composé.

nous pouvons améliorer la précision de nos calculs. il y a trois régions distinctes séparées les unes des autres par de petites lacunes énergétiques dans la parcelle DOS totale. Les régions de valence proviennent principalement des états 3s et 3p de l'atome d'antimoine pour les deux canaux de spin. la région de valence provient principalement d'états 4 f de Eu, donnant un pic net à -0,2 ev avec une très faible contribution d' états 5d de l'atome Os pour le canal spin up.

pour le canal de spin down, la région de valence est principalement fournie par les états Os-5d. La région de conduction se situe principalement dans les états Eu-4f, ce qui donne un pic net à 4,8 ev dans le canal descendant.

**Référence:**

- [1] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys.Rev.B46,12181,1992.
- [2] S. Y. Savrasov, Phys.Rev.B54, 16470,1996.
- [3] [www.Physics.ucdavis.edu/~mindlab/](http://www.Physics.ucdavis.edu/~mindlab/).
- [4] For a review, « see Theory of the Inhomogeneous Electron Gas » (eds.Lunqvist, S. and March, S.H). Plenum, New York, 1983.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys.Rev.B 46,12947,1992.
- [6] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Liechtenstein, J.Phys.Condens.Matter 9, 767 (1997).
- [7] D.H. Galvan, N.R Dilley, and M.B. Maple Physical Review B68, 155110-1151118,2003.
- [8] F.D. Murnaghan,Proc.Natl Acad.Sci.USA,30,244,1944.
- [9] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys.Rev.B41,10311, 1990.
- [10] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. West-Brook, R.L. Fleisher(Eds), Principles Intermetallic Compounds,Vol.1,Wiley, New York,1995.
- [11] O.Gulseren,R.E.Cohen,Phys.Rev.B65, 064103 (2002).
- [12] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: Principle and practice, In: J.H Westbrook, R.L. Fleisher (Eds), Principles,Vol.1,John Wiley and sons,1995.
- [13] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik,Taubner, Leipzig, 1928.
- [14] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constant and Their Measurements, McGraw-Hill, New York,NY, 1973.
- [15] H.Fu, D.Li, F. Peng, T. Gao, X. Cheng, Comp.Mater.Sci.44,774-778,2008.
- [16] S.F. Pugh, Philos.Mag45, 833-841,1954.
- [17] C.H. Jenkins,S.K. Khanna, Mech.Matter,.(2005) 62-72. ISBN0-12-383852-5.

- [18] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1956.
- [19] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4182, 1993.
- [20] V. Tvergaard and J.W. Hutchinson, « Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy » *J. Am. Ceram. Soc.* 71:157-166, 1988.
- [21] Pugh SF. « predicted studies of semiconductors ». *Philos Mag.* 45:823-843, 1954.
- [22] T. Tshchiya, J. Tshchiya, K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, *Earth Planet Sci. Lett.* 224 - 241, 2004
- [23] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. « GIBBS: isothermal- isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi -harmonic Debye model » Phys. Commun.* 158:57 ,2004.
- [24] M.A. Blanco, Martin Pendās, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 368 ( 1996) 245.
- [25] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Europhys. Lett.* 32 (1995) 729.
- [26] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 ,7840,(1998).
- [27] M.A. Blanco, A. Martin Pendās, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco. « Thermodynamical Properties of solids from microscopic theory: application to  $MgF_2$  and  $Al_2O_3$  » *J. Mol. Struct. ( Theochem)* ,368:245,1996.
- [28] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, « Atomistic simulation of  $SrF_2$  Polymorph » *Phys. Rev. B*, 63:094107, 2001.
- [29] M. Born and T. Von. Karman, "Vibration in space-grating (Molecular frequencies) *Phys. Z.* 13, 297-309 (1912).
- [30] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. « GIBBS: isothermal- isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi -harmonic Debye model » Phys. Commun.* 158:57 ,2004.
- [31] V.L. Moruzzi, J. f. Janak and A. R. Williams, "Calculated electronic Properties of metals", Pergamon, New York (1978).



[32] E. Francisco, J.M. Recio, MA. Blanco, A. Martin Pendás , A. Costales. « Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of  $MgF_2$  » *J.Phys.Chem*,102: 1595, 1998.

[33] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A*65 (1952) 349.

[34] M Ameri, K Boudia, R Khenata, B Bouhafis, A Rais, S Bin Omran, B Abidri, Y Al-Douri *Mater.Sci.Semicond.process*.**16** 1508-1516(2013)

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion générale

---

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques de composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$

Dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons mené notre calcul en utilisant la méthode des Orbitales Muffin-Tin linéarisées avec une potentiel total (FP-LMTO). Les effets d'échanges et de corrélation quant à eux sont traités en premier lieu dans le cadre de l'approximation de la densité local (LDA) et l'approximation de la densité local polarisé en spin (LSDA)

Tout d'abord, nous avons déterminé la stabilité structurale de ce composé. Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres, le module de compressibilité  $\mathbf{B}$  et leur première dérivée. A notre connaissance aucune valeur expérimentale ou théorique n'est apparue dans littérature pour la comparer avec nos résultats théoriques.

Nous avons effectué une étude des propriétés élastiques (Constantes élastiques  $C_{IJ}$ ), le module de cisaillement  $\mathbf{G}$ , module d'Young  $\mathbf{E}$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , et le paramètre d'anisotropie  $\mathbf{A}$ . Nos constantes élastiques obtenues obéissent aux conditions de stabilité, les valeurs calculées de  $\mathbf{A}$ , sont différents à  $\mathbf{1}$  indiquant que le composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  est anisotropie. Pour analyser la rigidité de nos composé, nous avons calculé le module de Young, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide. Nous concluons à partir de ce calcul que  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  est un matériau rigide. Par ailleurs, la valeur du coefficient de poisson est inférieure à 0.25, ce qui suggère une plus forte contribution ionique intra-atomique de liaison pour ce composé. La valeur critique du rapport  $\mathbf{B}/\mathbf{G}$  séparant le comportement ductile et fragile, dans notre cas le rapport  $\mathbf{B}/\mathbf{G}$  varie de 1.7520 à 0.8556 à diverses pressions et indiquant que ce composé est classé comme un matériau fragile.

L'étude des propriétés thermodynamique de ce matériau à été faite, en s'intéressant à l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques, tel que le volume normalisé, la module de compressibilité  $\mathbf{B}$ , la capacité calorifique  $C_V$ ,  $C_P$ , la température de Debye  $\theta_D$  et l'énergie de Gibbs.

A partir de nos calcul nous constatons que le volume normalisé  $V/V_0$  diminue avec l'augmentation de pression à une température donnée et diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. la capacité calorifique  $C_V$  obtenue pour le composé au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de Dulong-petit, elle augmente pour les température inférieures a 600 K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de Dulong-

## Conclusion générale

---

petit de  $419.16 \text{ (J. mole}^{-1}\text{K}^{-1})$ . On montre également la capacité thermique massique à pression constante  $C_P$  en fonction de la température à différentes pressions, aux basses températures  $C_P$  est le même comportement que  $C_V$  c'est à dire une évolution en  $T^3$  mais pour les hautes températures  $C_P$  affiche un comportement différent à celui de  $C_V$  elle ne tend pas vers une valeur constante. Elle continue de croître, nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique. A une température  $T=300\text{K}$  et à pression nulle, les valeurs obtenues de  $C_P$  sont égales à  $399 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

On remarque aussi que la température de Debye  $\theta_D$  est à peu près constante de 0 à 200 K et diminue linéairement avec l'augmentation de température de  $T > 200 \text{ K}$ . Il est également montré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Dans le cadre de la détermination des propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bande, les densités d'état totales et partielles de notre composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ , notre calcul de la structure de bande à polarisation de spin du composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  à l'aide de LSDA, , montre que le haut de la bande de valence traverse le niveau de Fermi (voir l'agrandissement de la région  $[-4 \text{ eV } 5 \text{ eV}]$  autour du niveau de Fermi) et par conséquent, on peut voir que ce composé a un caractère métallique pour les directions de rotation majoritaires et minoritaires, Bien au-dessus du niveau de Fermi, les bandes de conduction forment un pseudo intervalle avec le haut de la bande de valence pour les deux directions de rotation vers le haut et vers le bas.

Le composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  a un caractère magnétique, ceci est dû à l'asymétrie des états de spin-up et spin down de l'atome Eu qui contribue massivement à cette aimantation, on note la présence d'un décalage des états de spin- up et spin down dans l'intervalle  $[-0.2, 4.8] \text{ eV}$ .

En conclusion, l'approche FP-LMTO nous a permis de trouver des résultats qui peuvent être considérés comme une prévision fiable des propriétés physiques de notre composé  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$ . la méthode FP-LMTO reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux. par ailleurs les simulations du premier principe peuvent apporter un appui à l'expérience en confirmant les hypothèses ou en apportant une interprétation aux phénomènes.

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

## Résumé

Le sujet de thèse s'intéresse, dans le cadre d'une étude de premier principe à l'étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques pour le skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  en utilisant la méthode FP-LMTO ( Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital). cette méthode se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La fonctionnelle d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) en utilisant les paramètres de Perdew.

Les résultats obtenus sont approximatifs de certains des autres travaux disponibles et peuvent être considérés comme des prédictions fiables des propriétés physiques de skutterudite remplie  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$

D'après les résultats des propriétés calculées, nous constatons que notre matériau  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  a un comportement métallique il est stable mécaniquement, il est anisotropie et il est fragile.

En conclusion, il convient de noter que la méthode FP-LMTO reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux, par ailleurs les simulation du premier principe peuvent apporter un appui à l'expérience en confirmant les hypothèse ou en apportant une interprétation aux phénomènes.

## Abstract

The thesis subject is interested in the study of structural, elastic, thermodynamic and electronic properties for skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  using the FP-LMTO method (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital). this method is based on density functional theory (DFT)

The exchange and correlation functional was processed by the local density approximation (LDA) and the local spin density approximation (LSDA) using the Perdew parameters. The results obtained are approximate to some of the other available works and can be considered as reliable predictions of the skutterudite-filled physical properties  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$

From the results of the calculated properties, we find that our material  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  has a metallic behavior it is mechanically stable, it is anisotropy and it is fragile.

In conclusion, it should be noted that the FP-LMTO method remains a powerful tool for the calculation and prediction of the properties of materials, moreover the simulations of the first principle can support the experiment by confirming the hypotheses or by bringing an interpretation to phenomena.

## ملخص

يهتم موضوع الأطروحة بدراسة الخصائص البنيوية و المرنة و الترموديناميكية و الإلكترونية لل skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  باستخدام طريقة FP-LMTO تعتمد هذه الطريقة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

تمت معالجة وظيفة التبادل و الارتباط بواسطة تقريب الكثافة المحلية (LDA) و (LSDA) باستخدام معلمات Perdew

النتائج التي تم الحصول عليها تقريبية لبعض الأعمال المتاحة الأخرى و يمكن اعتبارها تنبؤات موثوقة للخصائص الفيزيائية ل skutterudite  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  من نتائج الخصائص المحسوبة، نجد أن المركب  $\text{EuOs}_4\text{Sb}_{12}$  له سلوك معدني و هو مستقر ميكانيكياً و هو متباين الخواص و هش.

و في الختام، يجب ملاحظة أن طريقة FP-LMTO لا تزال أداة قوية لحساب خصائص المواد و التنبؤ بها. و علاوة على ذلك فإن محاكاة المبدأ الأول يمكن أن تدعم التجربة من خلال تأكيد الفرضيات أو تفسير الظاهرة