

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique Appliquée

Par :
M^{lle} KERMA FATIHA

THEME

Étude théorique sur le système CeH₉ à 200Gpa

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. LAGOUN Brahim	M.C.A	Président
Mr. KHENCHOUL Salah	M.C.A	Examineur
Mme. AISSOUS Basma	M.A.A	Encadreur

Année Universitaire 2019/2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mon

Très chère père mabrouk

Qui m'a toujours soutenu, et qu'a été

Toujours présent pour

Moi

A la plus chère au monde,

Ma mère qui a

Toujours m'encouragé durant

Mes études

À mes sœurs djamila noura

À mon frère Mohammed

A ma famille kerma

A toutes mes amies et surtout

2 hanane , maria , khadra ,fazou ,anfal ,khaoula

A toute personne qui me connait

Fatiha.k

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement l'Université
Amar Thlidji de Laghouat

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes

Toute ma gratitude appréciation

A mon superviseur Madame **AISSOUS Basma** pour

Avoir proposé et dirigé ce travail

Maïs surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma
disposition

Tous les moyens nécessaires.

Je la suis très reconnaissante pour son aide, ses conseils, ses
compétences, mais aussi pour

Sa bonne humeur et son humeur modeste.

Je remercie sincèrement Monsieur **Lagoun Brahim** qui m'a fait

L'honneur de présider mon jury.

Pour son soutien constant et ses conseils dont j'ai bénéficié.

Je remercie également le membre du jury Mr **KHENCHOUL Salah**

Pour avoir accepté de revoir ce travail et de l'enrichir de ses
propositions.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations.....	I
Listes des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Introduction générale.....	1
Références.....	2

Chapitre I: Généralités sur les supraconducteurs

1. 1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Propriétés des supraconducteurs.....	4
I.3. 1. Résistivité nulle.....	4
I.3. 2.Effet Meissner.....	4
I.3.3. Supraconducteurs de type I.....	5
I.3.4. Supraconducteurs de type II.....	6
I-4. La théorie BCS de la supraconductivité.....	7
I.5. Elements supraconducteurs.....	9
I.6. Structure et supraconductivité des hydrures à haute pressions.....	9
I. 7. Les applications de la supraconductivité.....	10
Références.....	11

Chapitre II : Méthode de calcul (DFT, FP-LAPW et le code WIEN2K)

Introduction.....	14
II.1 Équation de Schrödinger.....	14
II.2 Résolution de l'équation du Schrödinger.....	17
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....	18
II.2.2 Approximation des électrons indépendants.....	18
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964).....	20
II.3.2 L'approche de Kohn-Sham (Équations de Kohn-Sham KS).....	21
II.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham et le cycle auto-Cohérent.....	22
II.4 Choix de potentiel et des bases.....	27
II.5-Le code de calcul WIEN2k.....	29

II.5. Structure du code Wien2k	300
Conclusion.....	311
Références	32

Chapitre III: Résultats et discussions

III-1. Introduction.....	34
III .2. Détail de calcul.....	34
III.3-Propriétés structurales.....	35
III.4. Propriétés électroniques à 200 Gpa.....	36
III.4.1. Structure de bande.....	36
III.4.2 Densité d'états DOS.....	37
III.5 La dispersion des phonons	40
III.6 Les propriétés élastiques :	42
III.6.1- Les propriétés mécaniques :.....	43
Conclusion :.....	44
Références	45
Conclusion Générale	46

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

APW : Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)

PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

FP-LAPW : Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave).

DOS: Densité d'états (Density of states).

TDOS: Densité d'états totale (Total density of states).

PDOS : Densité d'états partielle (Partial density of states).

Listes des figures

figures	Titre	Page
I. 1	Schéma d'enquête pour les matériaux supraconducteurs [4].	03
I.2	La transition de phase entre la phase supraconductrice et la phase normale du conducteur	04
I-3	Image illustrant l'effet Meissner et sa différence avec le comportement d'un conducteur parfait.	05
I-4	Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un supraconducteur de type I (à gauche) ou de type II (à droite)	06
I-5	Diagramme de phases de supraconducteurs de type I (a) et II (b)	07
II.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	23
II-3	Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».	28
II.4	L'organigramme des programmes du code Wien2k	31
III.1	Structure cristalline CeH ₉	35
III.2	Structure de bande du composé CeH ₉ à 200 GPa	37
III.3	Les densités des états : totale et partielles de P ₆₃ / mmc -CeH ₉	38
III.4	Densité de Charges électroniques	39
III.5	Dispersion des phonons du composé CeH ₉	41
III.6	Les densités des états de phonons : totale et partielles de CeH ₉	42

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
I-1	Tableau des éléments périodiques	09
II-1	Les unités atomiques utilisés	16
III. 1	Détail de calculs.	34
III.2	Positions atomiques.	35
III.3	Comparaison des paramètres de réseau et du volume de P63 / mmc-CeH9 à 200 GPa	36
III.4	Les constants élastiques calculés de composé CeH9 à la phase hexagonale à 200 (GPa)	43

Introduction générale

La supraconductivité est certainement l'un des phénomènes physiques les plus impressionnants et les plus passionnants. Lorsqu'il réussit en 1908 à liquéfier l'hélium, Heike Kamerlingh Onnes n'imaginait pas qu'il était sur le point d'effectuer une découverte surprenante. En 1911, il observe la disparition totale de résistivité électrique dans un échantillon de mercure. Il fallut attendre 1957 pour qu'une théorie parvienne à expliquer ce phénomène. Il s'agit de la théorie BCS, qui tire son nom des scientifiques américains qui l'ont élaborée : John Bardeen, Leon Cooper, et John Schrieffer. Ils supposent qu'en dessous de la Température critique les électrons s'associent en paires, appelées paires de Cooper. Ces dernières sont capables de se déplacer à travers le réseau atomique sans aucun frottement. Cette théorie prédit que la supraconductivité ne peut pas exister au-dessus d'une température d'environ 25 K [1-2].

La découverte de nouvelles familles de supraconducteurs riches en hydrogène [3] qui se stabilisent dans des conditions de haute pression ont fait l'objet de sujets d'intérêt. Il y a un espoir essentiel que les supraconducteurs riches en hydrogène soient des candidats prometteurs des supraconducteurs à température ambiante. De nombreuses simulations théoriques donnant des températures supraconductrices très élevées.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles d'hydrure de cérium (CeH_9) à 200Gpa utilisant le calcul ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par les logiciels ABINIT et Wien2K.

Le mémoire s'organise en trois chapitres, Dans le premier chapitre : Nous avons parlé du concept de supraconducteurs et de leurs caractéristiques, et nous avons mentionné plusieurs de leurs applications.

Le deuxième chapitre contient les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est l'une des méthodes ab initio permettant de prédire les propriétés des matériaux à partir des premiers principes.

Le troisième chapitre présente les résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

À la fin, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1].H. Kamerlingh Onnes. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl., 1911.
- [2].W. Meissner and R. Ochsenfeld. Naturwiss, 21 : 787–788, 1933.
- [3].J. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Phys. Rev. 108 : 1175, 1957.
- [4] D.Duan, et al, Sci. Reports 4, 6968, 2014.
- [5] Y.Li, J. Hao, & Ma, Y, J. Chem. Phys. 140, 174712, 2014.

1. 1. Introduction

Les grandes lignes de ce chapitre présentent les propriétés fondamentales des supraconducteurs et quelques théories de base. Le dernier partie traite principalement le composé CeH9.

1.2. Historique

En 1911 K. Onnes constate que la résistance électrique d'Hg tend vers zéro à 4.2 K. En 1913 K. Onnes reçoit le prix Nobel de la physique. En 1933 W. Meissner et R. Ochsenfeld [1] trouvent que l'application d'un champ magnétique sur un supraconducteur qui est sous sa température critique T_c , entraîne l'expulsion du flux magnétique de l'intérieur comme dans un matériau diamagnétique. En 1947 Nb à un T_c de (9.3 K), la plus élevé de l'époque. En 1968 fabrication et étude du brin multi filamentaire par le laboratoire Rutherford. En 1957 L.N. Cooper, J. Bardeen et T.R. Schrieffer postulent « la théorie de BCS » [3] qui peut expliquer les propriétés supraconductrices pour des supraconducteurs à des faibles températures critiques. En 1972 L.N. Cooper, J. Bardeen et T.R. Schrieffer reçoivent le prix Nobel de physique.

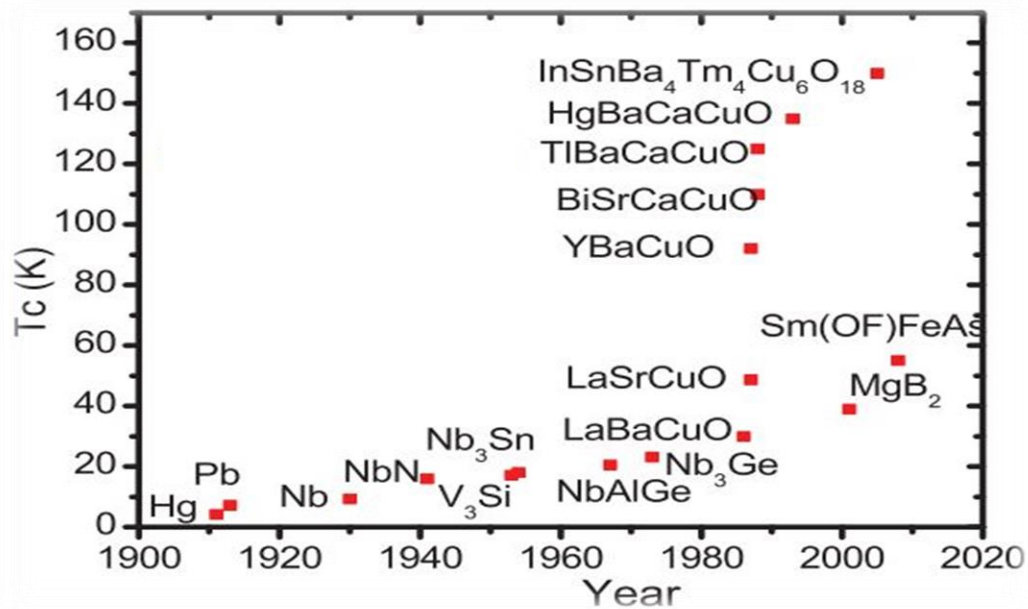


Fig .I. 1. Schéma d'enquête pour les matériaux supraconducteurs [4].

I.3. Propriétés des supraconducteurs

I.3. 1. Résistivité nulle

La propriété la plus connue des supraconducteurs est l'absence de résistance électrique en dessous de la température critique T_c (**Fig. I.2**). Une résistance nulle implique qu'un petit courant envoyé à travers le matériau ne sera pas du tout affecté par des pertes de puissance. Ce phénomène ne peut pas être décrit par les équations ordinaires de Maxwell pour l'électromagnétisme, il faut plutôt les modifier pour inclure la supraconductivité [5].

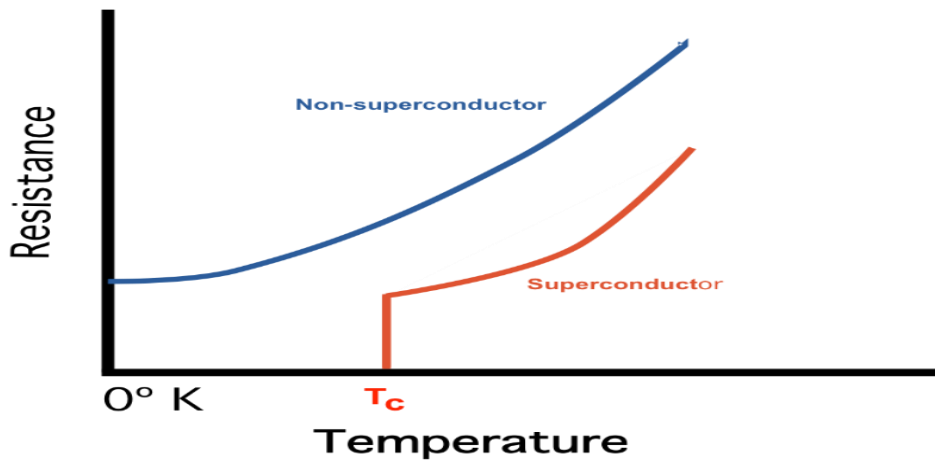


Fig I.2. La transition de phase entre la phase supraconductrice et la phase normale du conducteur.

I.3. 2. Effet Meissner

C'est en 1933 que Walther Meissner découvrit avec Robert Ochsenfeld l'effet qui porte son nom. Cet effet correspond à l'exclusion totale du champ magnétique par un supraconducteur. On parle aussi de diamagnétisme parfait. Lorsqu'un supraconducteur est soumis à un champ magnétique, des courants expulsant ce dernier se mettent à circuler sur une épaisseur λ appelée longueur de London. L'induction magnétique est ainsi totalement expulsée du matériau. Cet effet est présent jusqu'à une certaine valeur de champ magnétique H_{c1} appelé premier champ critique. Au-delà, l'induction commence à pénétrer dans le Supraconducteur. Les valeurs de H_{c1} pour les supraconducteurs à haute température Critique sont de l'ordre de la dizaine de milli teslas. En génie électrique, l'effet Meissner peut généralement être négligé, car les inductions mises en jeu sont bien supérieures à ces valeurs. (**Figure I-3**)

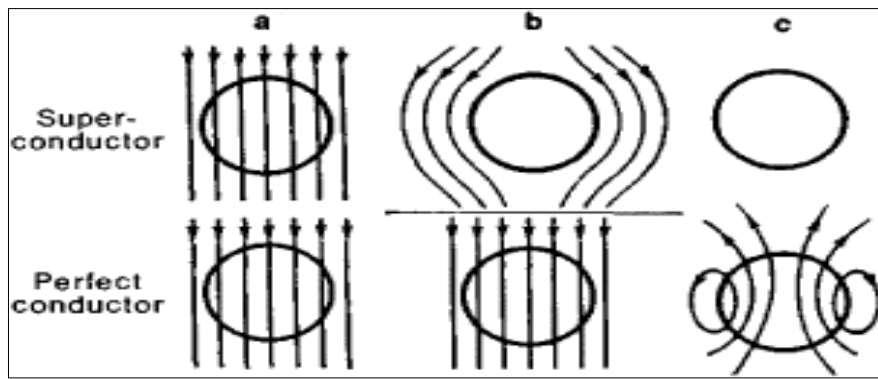


Fig. I-3 : Image illustrant l'effet Meissner et sa différence avec le comportement d'un conducteur parfait.

a) Un champ magnétique est appliqué aux matériaux, qui sont alors à température ambiante.

b) La température des deux échantillons est abaissée en dessous de leur température critique. Le supraconducteur expulse le champ magnétique grâce à l'effet Meissner. En ce qui concerne le conducteur parfait, rien ne se produit car il n'a vu aucune variation de champ.

c) Le champ magnétique extérieur est retiré. L'induction magnétique reste nulle dans le supraconducteur. Le conducteur parfait est le siège de courants qui ont été induits par la variation de champ.

Cet effet est différent de celui qu'aurait un conducteur parfait. Un supraconducteur qui est refroidi sous un champ magnétique expulsera ce dernier lors de sa transition (lorsque la température devient inférieure à sa température critique). Un conducteur parfait ne développerait aucun courant car seule une variation de champ magnétique pourrait les induire [6].

I.3.3. Supraconducteurs de type I

En général, ce sont des métaux purs (Hg, Pb, Sr,...) et des métalloïdes qui présentent une certaine conductivité à température ambiante. Ils requièrent une très basse température pour ralentir assez les vibrations moléculaires et faciliter ainsi le flux d'électrons, sans résistance en accord avec la théorie BCS. Ils ont une longueur de cohérence supérieure à la profondeur de pénétration et les vortex ne peuvent s'y former [7]. Ayant une très basse température de transition T_C , ils se caractérisent par un écrantage total du champ extérieur assuré par des courants supraconducteurs circulant à la périphérie de l'échantillon (Fig. I.4). Donc, dans ce type de supraconducteurs la répartition des courants n'est pas homogène, le courant circule Uniquement en surface, dans l'épaisseur de London. Le comportement d'un tel supraconducteur est

relativement simple du fait de l'existence d'un seul champ critique : seuls deux états sont possibles, l'état avec effet Meissner, et l'état normal où le matériau retrouve une résistivité élevée. On peut tracer schématiquement le diagramme de phases d'un Supraconducteur de type I dans le plan (H,T) (**Fig. I.5**), où on peut facilement identifier, au-dessous de la courbe $H_C(T)$, l'état supraconducteur, dit aussi état Meissner, et au-dessus l'état normal.

I.3.4. Supraconducteurs de type II

La catégorie des supraconducteurs de type II est constituée de composés métalliques et d'alliages. Les composés supraconducteurs dits « pérovskites » (les céramiques métal-oxyde, qui ont normalement un ratio de 2 atomes de métal pour 3 atomes d'oxygène) découverts récemment appartiennent au groupe de type II. Ils ont une température critique plus élevée que dans le type I par un mécanisme non encore entièrement compris.

Ces matériaux de deuxième espèce possèdent deux champs magnétiques critiques H_{C1} et H_{C2} dépendant de la température. Ainsi, ils peuvent se trouver dans trois états : l'état normal, l'état supraconducteur, et l'état mixte, où la phase normale coexiste avec la phase supraconductrice sous H_{C1} , le matériau est complètement à l'état supraconducteur. Lorsqu'il franchit ce champ magnétique critique, il se retrouve à l'état mixte, c'est-à-dire que le flux commence à pénétrer dans l'objet à travers de minces faisceaux appelés vortex. Si ce champ dépasse H_{C2} , le matériau atteint l'état normal de la même façon qu'il avait outrepassé la température critique sans être soumis à un quelconque champ magnétique extérieur.

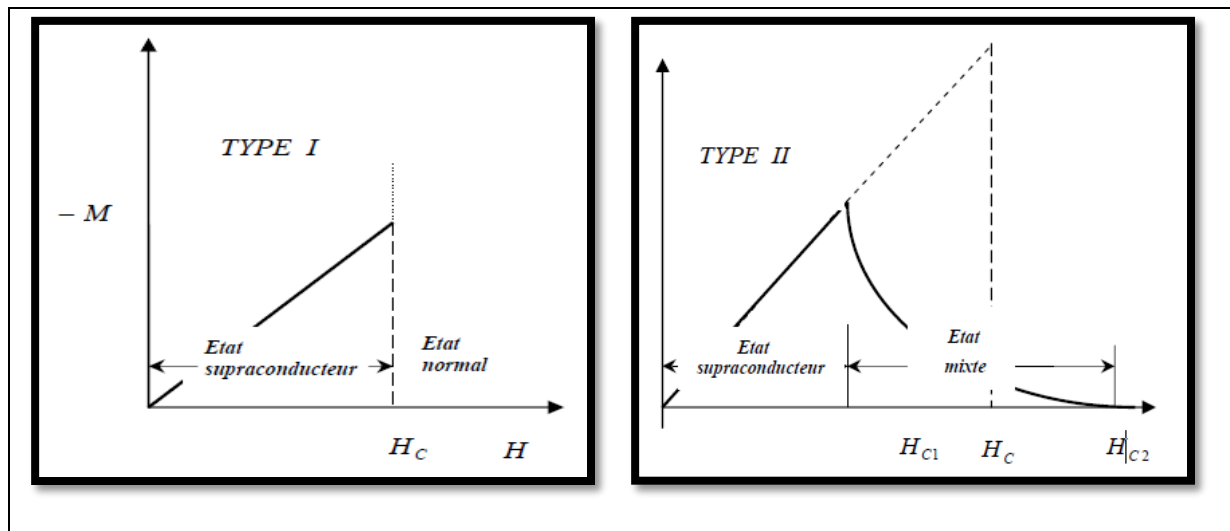


Fig.I.4 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un Supraconducteur de type I (à gauche) ou de type II (à droite).

Le diagramme de phases (**Fig. I.5**) d'un supraconducteur de type II beaucoup plus complexe. Même si l'état Meissner existe aussi, il est séparé de l'état normal par une zone supplémentaire déjà signalée, l'état mixte. Donc, on se trouve en présence de deux champs critiques différents, notés H_{C1} et H_{C2} [8-9]. En fait, il existe un troisième champ H_{C3} qu'on a trop souvent tendance à passer sous silence puisqu'il agit surtout en surface, notamment quand un champ est appliqué parallèlement à cette surface. Un état supraconducteur y persiste jusqu'à l'induction H_{C3} [10] où la supraconductivité est totalement détruite. Fondamentalement parlant, il n'y a pas de différence entre le mécanisme de la supraconductivité de type I et celle de type II, parce que dans les deux cas, il s'agirait d'un mécanisme où il y a une interaction attractive entre les électrons induit par l'interaction électron phonon. Les deux types ont des propriétés thermiques à peu près semblables lorsqu'ils effectuent la transition de l'état normal à l'état supraconducteur, en champ magnétique nul. La différence entre les deux types de supraconducteur est plutôt liée aux propriétés de pénétration du champ magnétique dans le métal supraconducteur, et plus précisément à la valeur comparée de la profondeur de pénétration λ et la longueur de cohérence ξ .

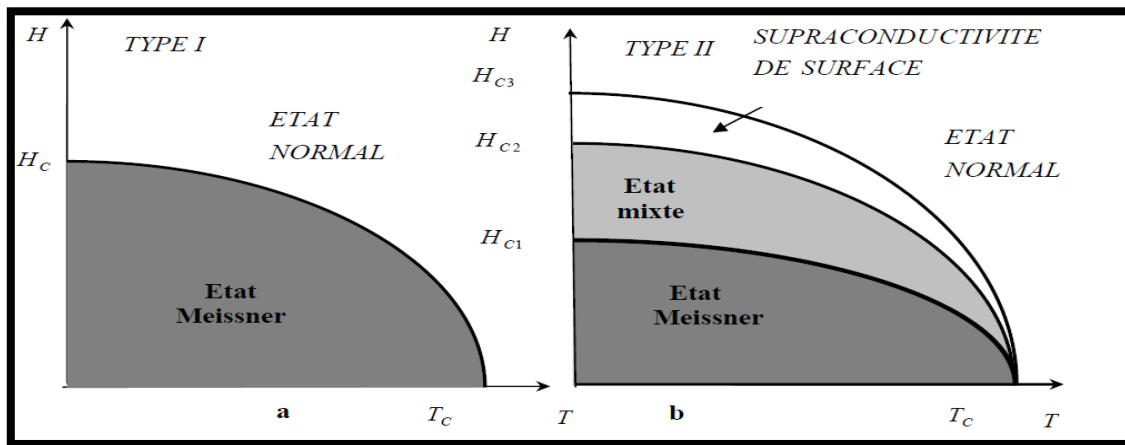


Fig. I.5 : Diagramme de phases de supraconducteurs de type I (a) et II (b) [11].

I-4. La théorie BCS de la supraconductivité

C'est en 1957 que Bardeen, Cooper et Shrieffer publient leur théorie de la supraconductivité, qui ont pris le prix Nobel de physique en 1972 [12] ; Cette théorie est basée sur le couplage des électrons d'un métal en paire : les paires de Cooper. Elles forment un état unique, cohérent d'énergie plus basse que celle du métal normal, avec des électrons non appariés. Le problème est d'expliquer cet appariement compte tenu de la répulsion coulombienne[13].

Dans un métal, les électrons interagissent avec le réseau cristallin formé d'ions positifs. Ceux-ci attirent les électrons et se déplacent légèrement (les ions positifs ont une grande inertie)

[13]. Les physiciens ont donné le nom de phonons à ces vibrations atomiques naturelles. Cette interaction entre les électrons et les phonons est à l'origine de la résistivité et de la supraconductivité attirés par le passage très rapide d'un électron (10⁶ m/s), les ions se déplacent et créent une zone locale électriquement positive. Compte tenu de l'inertie, cette zone persiste alors que l'électron est passé et peut attirer un autre électron qui se trouve dans l'intermédiaire d'un phonon, apparié au précédent, et ce malgré la répulsion coulombienne. L'agitation thermique finit par détruire ce fragile équilibre d'où l'effet néfaste de la température [14]. Dans cette théorie, la température critique est donnée par [15]

$$T_c = 1.13\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(E_F)V}} \quad (\text{I.1})$$

Ces auteurs ont supposé qu'il existait une interaction attractive constante V entre les électrons au voisinage du niveau de fermi où la densité d'états est $N(E_f)$. Cette attraction n'existe que si les électrons qui forment la paire sont à une distance maximum en énergie du niveau de fermide $\hbar\omega_D$ [16].

Dans cette théorie $\hbar\omega_D \ll E_F$ représente une énergie de coupure qui est implicitement reliée à une fréquence caractéristique des phonons si l'attraction se fait par l'intermédiaire des vibrations de réseau. Cette fréquence caractéristique est habituellement prise comme étant la fréquence de Debye. Cette théorie ne calcule pas V qui est un paramètre. La fréquence de Debye ainsi que la densité d'états au niveau de fermi sont des quantités mesurables directement [16]. Pour les supraconducteurs à haute température, les phonons qui interviennent ont des énergies beaucoup plus grandes qu'une fréquence de Debye typique pour un métal. D'autre part, les largeurs de bandes de ces matériaux étaient beaucoup plus faibles que celles d'un métal. L'inégalité $\hbar\omega_D \ll E_F$ est donc très mal vérifiée dans ces matériaux. Il faut donc utiliser des théories moins simplifiées que celle de BCS. On peut parfaitement refaire la théorie de BCS en partant d'un Hamiltonien qui explicite les phonons et le couplage électron-phonon. Cette théorie a été faite principalement par G. M. Eliassberg. Elle introduit une fonction dite fonction de Eliassberg[16].

I.5. Eléments supraconducteurs

Tableau I-1 : Tableau des éléments périodiques [17]

1 H	À pression ambiante																2 He
3 Li	4 Be	Sous pression										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Sous certaines formes										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr															
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb				
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No				

I.6. Structure et supraconductivité des hydrures à haute pressions

Les super hydrides riches en hydrogène sont des supraconducteurs très prometteurs à haute Tc car ils devraient imiter les caractéristiques de l'hydrogène métallique. Des expériences récentes ont découvert des super hydrides à très haute pression, par ex. FeH₅ à 130 GPa et LaH₁₀ à 170 GPa.

Avec la motivation de découvrir de nouveaux supraconducteurs riches en hydrogène à haute Tc à la pression la plus basse possible, nous rapportons dans notre étude la prédiction du super hydrure de cérium CeH₉ en 200 GPa.

Des calculs Ab-initio ont été effectués pour évaluer la chimie détaillée du système Ce-H pour comprendre la structure, la stabilité et la supraconductivité de CeH₉. CeH₉ cristallise dans une structure de clathrate P63 / mmc avec un sous-réseau d'hydrogène tridimensionnel sensiblement dense à 200 GPa. Ces découvertes jettent un nouvel éclairage sur la recherche de super hydrides à proximité immédiate de l'hydrogène atomique dans une plage de pression réalisable [18].

I.7. Les applications de la supraconductivité

L'intérêt technologique des supraconducteurs est indéniable. En effet, les systèmes classiques actuels qui remplissent parfaitement leurs fonctions ont plusieurs limites :

- Leurs conducteurs chauffent : phénomène incontournable dû aux pertes par effet Joule.
- L'induction magnétique créée par leurs circuits est limitée à quelques Tesla.

De plus, les circuits magnétiques classiques sont contraignants au vu de leurs encombrements et du poids. Le couple, directement lié au courant et grandeur physique importante se trouve lui aussi limité dans les machines électriques classiques. Et, les pertes par effet Joule limitent fortement l'intensité du courant. Bien que l'industrie électrique ne soit pas encore totalement prête à opter pour la technologie des supraconducteurs (cela constitue pour elle un grand changement), plusieurs applications ont vue le jour [19].

- 1) Les câbles supraconducteurs à basse température critique (BTc)
- 2) Les câbles supraconducteurs à haute température critique (HTc)
- 3) Accélérateurs de particules LHC
- 4) Conservation de l'énergie
- 5) Spectroscopie RMN
- 6) Application médicale
- 7) Les filtres
- 8) Moyens de transports
- 9) Ordinateurs plus rapides

Références

- [1] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Mestres, O. Castano, M. Coll, A. Cavallaro¹, A. Palau, J. Gàzquez, J CGonzález, J Gutiérrez, N Romà, S Ricart, J.M. Moretò¹, M.D. Rosseland and G.van Tendeloo. *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 1055–1064.
- [2] Z.M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudouët, M. Bacia, L. Zhou¹, P.X. Zhang¹, L.H. Jin¹, C.S. Li¹, P. David³, O. Fruchart³, Y.F. Lu¹. Gas speed and additional effects on the crystallisation of La₂Zr₂O₇MOD films in press.
- [3] S. Sathyamurthy, K. Kim, T. Aytug, M. Paranthaman. *Chem. Mater.*, **18**, (2006) 5829.
- [4]D. van Delft and P. Kes, “The discovery of superconductivity,” *Phys. Today*, vol. 63, no. 9, pp. 38–43, Sep. 2010.
- [5] A. C. Rose-Innes and joint author.) Rhoderick E. H., *Introduction to superconductivity*, [1st ed.]. Oxford ; New York : Pergamon Press, 1969.
- [6] THESE DE DOCTORAT, JULIEN LECLERC Thèse présentée et soutenue publiquement le 6/12/2013 l’Université de Lorraine en Génie Electrique.
- [7] W. Mercurrof, « *Aspect modernes de la physique des solides* », pp.117-121, Ed Masson et Cie, France (1969).
- [8] S. Stavrev, thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2002).
- [9] S. Savard, Mémoire de maîtrise en science, Faculté des Sciences, Université de Sherbrooke (2004).
- [10] D. Saint James et P.G. de Gennes, *Phys. Let.* **7** (1963) 306.
- [11] C. Kittel, « *physique de l’état solide* », pp. 357-360, Ed. Dunod, Paris, (1983).
- [12] P.Tixador, « *Les supraconducteurs* », Hermis, Paris (1995).
- [13] Baixeras, « *Les supraconducteurs, applications à l’électronique et à l’électrotechnique* »,
- [14] CESAR NUNES L. (2008). “L’aimant”. Page 59.
- [15] AMIR M. thèse de magister. Analyse d’une antenne microruban à patch supraconducteur, Université de Batna.

[16] KLEIN T, BLASE X, MARCENAT C, CHAPELIER C, BUSTARRET É. Les semiconducteurs supraconducteurs du groupe IV. Reflets du Physique n° 33.

[17] https://www.superconductors.fr/table_elements.php

[18] Xin Li 1, Xiaoli Huang1, Defang Duan1,2, Chris J. Pickard 2, Di Zhou1, Hui Xie1, Quan Zhuang1, Yanping Huang1, Qiang Zhou1, Bingbing Liu1 & Tian Cui1, Polyhydride CeH₉ with an atomic-like hydrogen clathrate structure ,1 State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China. 2 Department of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, 27 Charles Babbage Road, Cambridge CB3 0FS, UK. Correspondence and requests for materials should be addressed to X.H. (email: huangxiaoli@jlu.edu.cn) or to T.C. (email: cuitian@jlu.edu.cn):2019

[19] Isidor I. Rabi, USA Nobel Prize in Physics 1944, "for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei"

Chapitre II : Méthode de calcul (DFT, FP-LAPW et le code WIEN2K)

Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante $\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

II.1 Équation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, **Isaac Newton** formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger [2] qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

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

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

Où :

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

$T_n = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre noyaux.

$V_{n-e} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

E : L'énergie totale du système (valeur propre).

Ψ : La fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons (fonction propre), $\Psi: \Psi[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}]$ avec $\{\vec{R}_i\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \dots \dots \vec{R}_N$ représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

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

$$\left[-\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II. 3})$$

Dont : $\hbar = h/2\pi$ et h : constante de Planck, m_e : masse de l'électron, e : la charge de l'électron, M masse du noyau, r_{ij} : distance entre l'électron i et l'électron j (distances inter-électrons), R_{IJ} : la distance entre le noyau I et le noyau J (inter-noyaux), $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ la distance entre l'électron i et le noyau I (électron-noyau), Z_I et Z_J correspondent au numéro atomique des noyaux I et J et Le produit $4\pi\epsilon_0$ représente la permittivité du vide. Les opérateurs laplacien ∇_I^2 et ∇_i^2 comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de $I^{ème}$ noyau et $i^{ème}$ électron.

Unités atomiques

Afin de faciliter le calcul, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international SI. Ces unités sont présentées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1: Les unités atomiques utilisés.

<i>Grandeur</i>	<i>Symbole</i>	<i>Unité (SI)</i>	<i>Unité atomique</i>
<i>Masse de l'électron</i>	m_e	$9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$	1ua
<i>Charge de l'électron</i>	E	$-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	1ua
<i>Longueur (rayon de Bohr)</i>	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{m_e e^2}$	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$	1ua=1(Bohr)
<i>Energie</i>	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4.359743 \times 10^{-18} \text{ J}$	1ua=1(Hartree)
<i>Moment cinétique</i>	H	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J/S}$	1ua

. Avec $4\pi\epsilon_0 = 1$

Grace à l'utilisation de ces unités atomiques, l'équation de Schrödinger se simplifie sous la forme :

$$\left[-\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi$$

(II.4)

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

Mais, une solution exacte de cette équation n'est possible que dans de très rares cas, car cette équation contient $3(z+1)N$ variables. Puisqu'un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer.

II.2 Résolution de l'équation du Schrödinger

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Selon **Born-Oppenheimer** (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [3] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [4].

Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique.

$$\Psi[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] = \Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] \times \Phi_N[\{\vec{R}_I\}] \quad (\text{II.5})$$

Avec $\Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}]$ est la fonction d'onde électronique.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.6})$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.2.2 Approximation des électrons indépendants

II.2.2.1 L'approximation de Hartree

L'approximation de **Douglas Hartree** (1927) [5] consiste à supposer que le déplacement de chaque électron dans le champ moyen (électronique et nucléaire) est indépendant. Ce traitement permet d'exprimer la fonction d'onde électronique comme un produit des fonctions d'onde mono électroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$

$$\Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Et l'équation de Schrödinger à un électron sera donné par :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

Les équations du système à résoudre seront données par :

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et la second représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, Le troisième terme est le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree).

L'algorithme général

Suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (Self Consiste Field).

Les conséquences de cette approximation sont : [6]

- ◆ La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- ◆ Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- ◆ On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

II.2.2.2 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli.

Pour corriger tout ça, **Hartree** et **Fock** [7] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater: [8]

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_1) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Où chaque fonction d'onde Ψ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down).

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle:$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \left[\iint |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 \cdot dx_i dx_j - \iint \Psi_i(\vec{r}_i) \cdot \Psi_j^*(\vec{r}_j) \cdot \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_j(\vec{r}_i) \cdot \Psi_i^*(\vec{r}_j) \cdot dx_i dx_j \right] \quad (\text{II.10})$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} .

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumé aux points suivants: [6]

- Elle obéit au principe de Pauli

- Il n'y a pas de self interaction
- Elle introduit l'effet d'échange
- Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [9]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

Historiquement la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par **Llewellyn Thomas**[10] et **Enrico Fermi**[11]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de **Pierre Hohenberg**, **Walter Kohn** et **Lu Sham** sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, **Walter Kohn** (1923) fut récompenser du prix Nobel de chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ». Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de **Hohenberg et Kohn** [11].

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964)

La DFT appropriée au traitement des solides est développée par **Pierre Hohenberg** et **Walter Kohn** en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité $n(\vec{r})$, une grandeur adoptée comme variable de base de la DFT.

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux [12]:

Le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur (créé par les noyaux); la seconde stipule que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système.

1) Premier théorème (Théorème de l'existence)

Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental.

Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique:

$$E = E[n(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Où $F_{HK}[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (une fonctionnelle universelle de la densité électronique, elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité) et le terme $\int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons.

2) Deuxième théorème (principe variationnel)

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier, et cela en appliquant le principe variationnel :

$$\frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.14})$$

$$E(n_0) = \min E[n] \quad (\text{II.15})$$

II.3.2 L'approche de Kohn-Sham (Équations de Kohn-Sham (KS)) (1965)

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** constitue la base des calculs DFT, en 1965 **Walter Kohn** et **Lu Sham** [13] proposent de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction (auxiliaire), les deux systèmes possèdent la même densité électronique. La fonctionnelle d'énergie réel et fictive donnée par:

- **système fictive** $E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{ext}$ (II.16)

Avec :

E : la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

T : l'énergie cinétique.

V_H : l'énergie potentielle de Hartree.

V_{ext} : l'énergie potentielle externe.

- **système réel** $E_0[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_0[n(\vec{r})]$ (II.18)

Où :

E_0 : la contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel.

T_0 : l'énergie cinétique du système réel.

V_0 : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) : $V_0 = V_{HF} + V_{ext}$

La différence entre ces deux équations :

$$E_0 - E = T_0 - T + (V_{HF} - V_H) \quad (II.19)$$

La différence des énergies cinétiques signifie l'énergie de corrélation électronique V_c , et l'autre différence représente l'énergie d'échange V_x , tel que l'énergie d'échange et corrélation donné par :

$$V_{xc} = V_c - V_x \quad (II.20)$$

Avec :

$$V_c = T_0 - T \quad (II.21)$$

$$V_x = -(V_{HF} - V_H) \quad (II.22)$$

On introduit ce dernier dans l'équation, on obtient une nouvelle forme de l'énergie réel comme:

$$E_0[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (II.23)$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK} = T + V_H + V_{xc} \quad (II.24)$$

Ainsi un nouveau Hamiltonien dite Kohn-Sham [14] qui s'écrit:

$$H_{KS} = T + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (II.25)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \text{Exc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.26})$$

II.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham et le cycle auto-Coherent

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-2) :

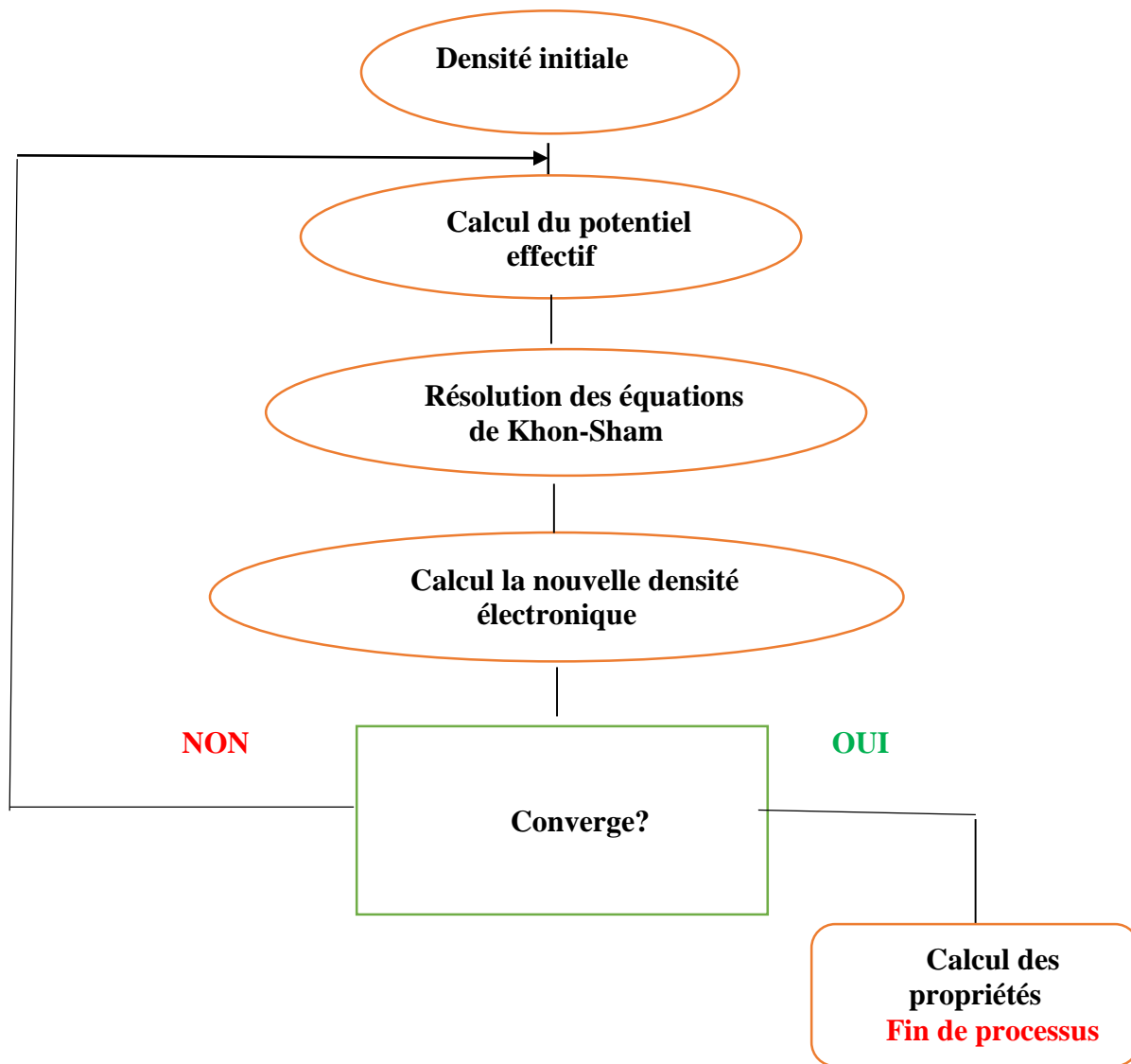


Fig. II.2: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure II.2) :

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et le potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Tous les termes de l'énergie sont évalués sauf le terme d'échange et de corrélation. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour V_{xc} (équation (II.22)) que l'on ne connaît pas dans le cas général. Alors, on doit faire des approximations pour ce terme.

1) L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation LDA (local density approximation) [15], la densité électronique est supposée localement constante et homogène ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie suffisamment très lentement à l'intérieur du système). La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (II.28)$$

Ou, $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ désigne la densité d'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Elle traitée comme une somme des contributions d'échange $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (II.29)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$, par exemple ceux proposées de Barth et Hedin, ou encore de Perdew, Zunger. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations des Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [...]. Comme nous l'avons dit précédemment, l'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal). Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires (les systèmes réels) sont inhomogènes, dans laquelle la densité électronique possède une variation spatiale. Pour cette raison, d'autres fonctionnelles ont été développées de manière à prendre en compte de cette variation.

2) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA, la méthode GGA consiste à introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, on parle du gradient de la densité qui est permet de prendre en compte la variance de la densité au voisinage de chaque point.

L'énergie d'échange-corrélation donc s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient, de la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.30})$$

La GGA donne de bons résultats et permet: d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux et d'accroître de façon significative la précision des calculs. De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, parmi les plus connues, on peut citer les fonctionnelles Perdew-Burk-Ernzerhof "PBE" [16].

Les méthodes GGA permettent une amélioration par rapport à l'approche locale.

Cependant, ces méthodes ne produisent pas toujours de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traité.

3) Les fonctionnels hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock.

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides ; elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition.

L'emploi de telles fonctionnelles permet de se rapprocher mieux des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [17].

De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs et les oxydes des métaux de transitions. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en Ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree Fock.

4) Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est une conséquence de la périodicité du potentiel cristallin, il illustre l'invariance du système par symétrie de translation. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique, u_j^k propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau.

$$\phi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r})e^{i(\vec{k},\vec{r})} \quad (\text{II.31})$$

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \vec{u}(\vec{G})e^{i(\vec{G},\vec{r})} \quad (\text{II.32})$$

Les vecteurs \vec{G} et \vec{K} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde \vec{k} est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait nécessairement pour un nombre fini de points k obtenu par un échantillonnage représentatif et convenable de la ZB qui permet de reproduire fidèlement sa symétrie.

5) Échantillonnage de la zone de Brillouin

En théorie, la résolution des équations de Kohn et Sham doivent être résolue pour chaque vecteur d'onde de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues seront indexées par i .

La description du système se fera en termes de bande d'énergie $\varepsilon_i(\vec{k})$. A chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire. D'un point de vue numérique, il n'est pas possible de résoudre les équations mono électroniques en un nombre infini de points k et les solutions doivent être intégrées sur un nombre fini de points k dans la zone de Brillouin. Cet échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable.

Donc, les bandes d'énergies calculées de manière self-consistante deviennent plus précise si l'équation de Kohn-Sham est échantillonnée par un grand nombre de points k .

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les

modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k points et les bandes occupées. Plus on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante performant.

II.4 Choix de potentiel et des bases

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique utilisent la résolution de l'équation de Kohn-Sham. C'est méthode se diffèrent dont la façon de choisirait le potentiel, la densité électronique et les orbitales monos électroniques de Kohn-Sham. Pour les potentielles en distingue deux catégories. Le potentielle tout électron ou les approches pseudopotentiels. Parmi les méthodes tout électron nous présentons c'elle des onde plane (PW) et des ondes planes augmentées (APW) puis décrivons la méthode des onde planes linéarisées augmentée (LAPW).

II.4.1 Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)

Slater a proposé l'approximation Muffin-Tin afin d'améliorer le modèle des ondes planes (PW) qui ne requièrent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale [18]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons.
- Une région interstitielle restante.

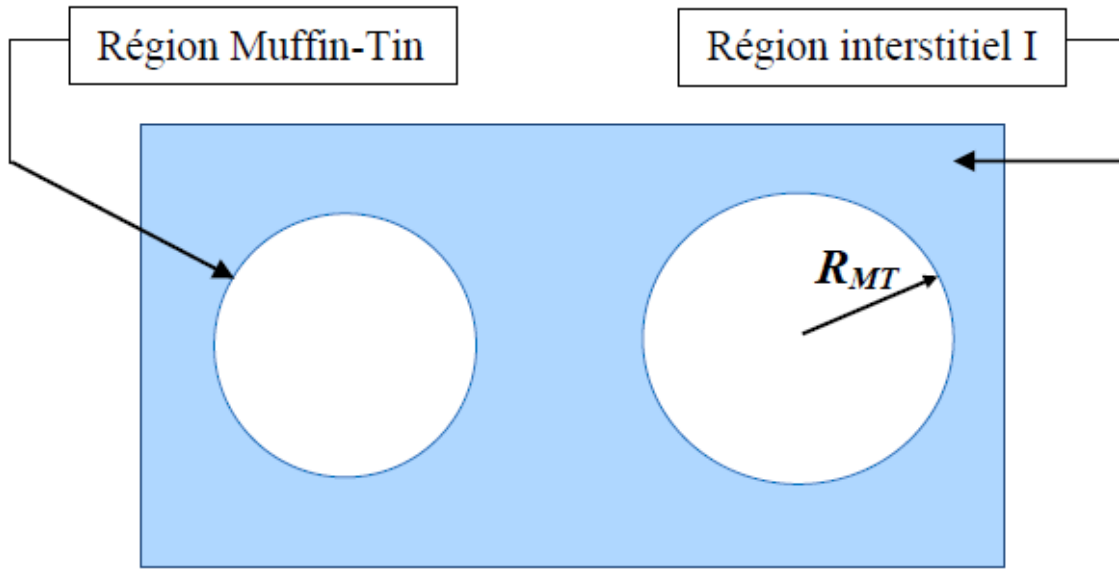


Figure (II.3): Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».

II.4.2 Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW .dans la méthode LAPW les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $u_l(r, E_0)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{mt} \\ \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \dots r > R_{mt} \end{array} \right. \quad (\text{II.33})$$

(II.57) est impliquée et utilisée en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés . aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* . Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique *muffin tin*) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles):

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k U_K e^{iK\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.5-Le code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code Wien2k, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [19]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux [20], des surfaces des métaux de transition [21] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [22]. Il existe plusieurs versions de ce code dont le **WIEN97** [23] qui a été par la suite amélioré pour donner le Wien2k [24]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell. La procédure de calcul ab initio dans le **code Wien2k** se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

II.5. Structure du code Wien2k

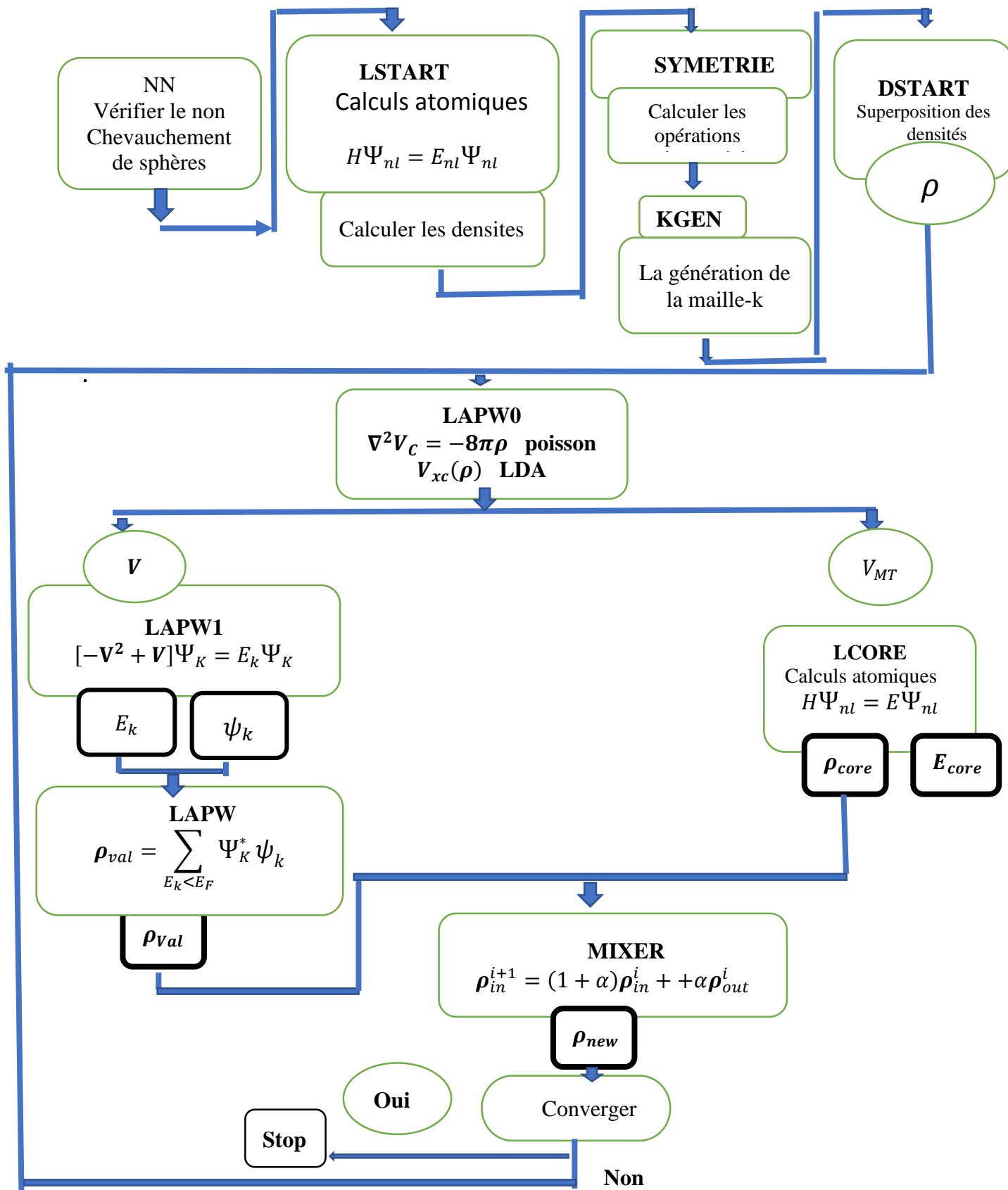


Figure (II.4): L'organigramme des programmes du code Wien2k [25].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous avons commencé par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous avons introduit par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous avons expliqué comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous avons décrit les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) couplée au Potentiel Total (FP), qui sont implémentées dans le code WIEN2k que nous avons utilisé

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [2] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [3] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 1928, 24, 89.
- [5] B. Lagoun : «Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique», Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. 2015.
- [6] V. Fock.Z. Phys. 61, (1930) 795.
- [7] J. C. Slater.Phys Rev. 34, (1929) 1293.
- [8] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [9] L.H. Thomas, Proc. Cam.Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [10] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev B,136, (1964) 864.
- [12] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A. 1965, 140, 1133.
- [13] R. M. Martin. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, New York, 2004, p. 135.
- [14] L. S. Sham and W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [15] J.P.Perdew,K.Burke, and M.Ernzerhof.Phys. Rev. Lett.,77,3865,1996 .
- [16] Marsman,J. Phys. Cond. Matter. 2008. 20(6), 064201.
- [17] F.Saad, Thèse de Doctorat" Étude ab initio de la coadsorption de Li et H sur surface et des agrégats de platine".Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.2013 .
- [18] [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [19] A. Gueddouh: «Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels», mémoire de Magister, Université Amar Telidji – LAGHOUAT.2009.
- [20] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 2002, 14, 2717.
- [21] P.Blahá , K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. (1993), Technische Universität Wien.
- [22] K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phy Rev B. 42(1990) 2051-2061.
- [23] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, American Mineralogist, 81 (1996). 545-549.
- [24] B.Kohler, et al, Phy Rev Lett, 74(1995) 1387-1390.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre 03 Résultats et discussion

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons nos résultats de calculs tels que les propriétés structurales, électroniques, la dispersion des phonons et les propriétés mécaniques à 200 Gpa du composé CeH9 (P63/mmc) dans la structure hexagonale.

III .2. Détail de calcul

Pour l'étude des propriété structurale et électronique nous avons utilisé une méthode ab-initio qui est la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total FP-LAPW [1] basée sur la DFT [2]. Il est important de signaler que cette simulation est faite dans le cadre du code Wien2k . Dans cette méthode, les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin). Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrés tels que les rayons muffin-tin, les points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (k-points), l'énergie Cutt-off des ondes plane de la région interstitielle (RMT*KMAX) pour atteindre un certain degré de convergence. Ces paramètres sont illustrés dans le **Tableau (III. 1)**

Tableau (III. 1) Détail de calcul

Détail de calculs		
Rmt	Ce	2.2
	H	0.8
Rmt*Kmax	CeH	4.5
Nkpt	CeH	14*14*7=96

III.3-Propriétés structurales

Lattice parameters

a	b	c	alpha	beta	gamma
3.49700	3.49700	5.22400	90.0000	90.0000	120.0000

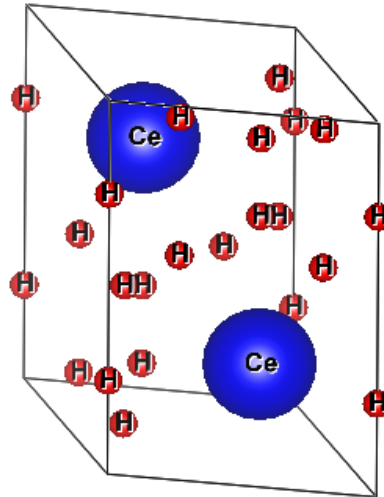
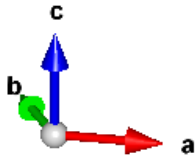


Fig. III .1 : Structure cristalline CeH₉

Tableau III.2 Position atomiques

	X	Y	Z
(1 Ce)	0.66667	0.33333	0.25000
(2 H)	0.15500	0.84500	0.43510
(3 H)	0.33333	0.66667	0.14640
(4 H)	0.00000	0.00000	0.75000

Table III.3 Paramètres de structure cristalline de P6₃ / mmc-CeH₉ à 200 GPa

	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³ /f. u.)
Réf [2]	3.4970	5.2240	55.3254

l'étude des propriétés électroniques de cette famille des supraconducteurs nécessite par fois une utilisation des paramètres expérimentaux, afin d'assurer une bonne description de la structure de bande.

III.4. Propriétés électroniques à 200 Gpa

III.4.1. Structure de bande

Par définition, la structure des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie qui peuvent emmener les électrons d'un solide à l'intérieur de celle-ci. De manière générale, ces énergies ont la possibilité de prendre des valeurs dans certains intervalles, à savoir les bandes admissibles «bande de valence» et «bande de conduction» qui sont parfois séparées par des bandes d'énergie interdites. A partir de cette description, il est possible d'expliquer schématiquement le comportement électrique de certains composés et de les classer en isolants, conducteurs ou semi-conducteurs en fonction de la répartition de ces bandes. Nous avons calculé la structure de bande dans la cellule primitive du P6₃ / mmc du système CeH₉ à 200 Gpa. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (**Figure III.2**)

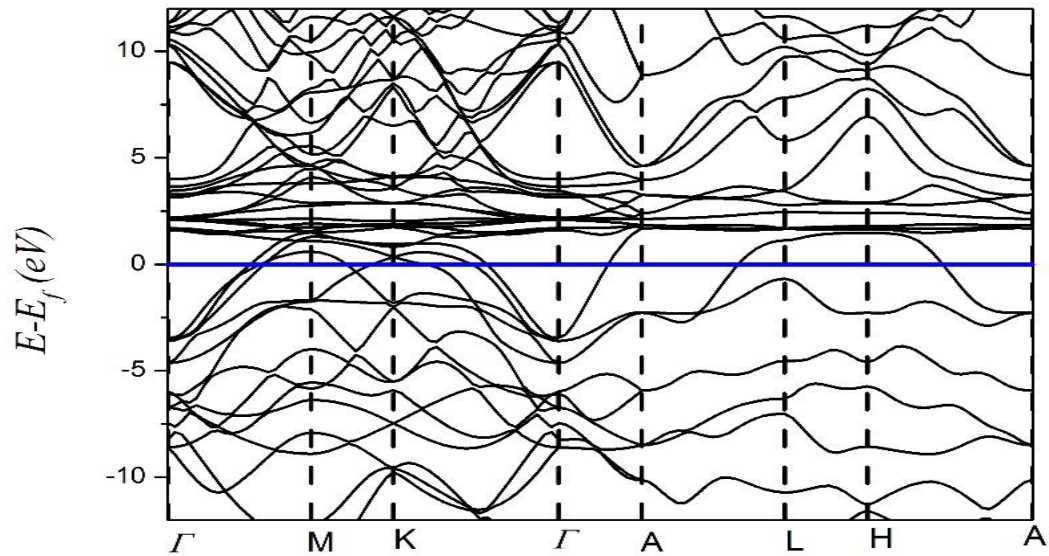


Fig. III.2: Structure de bande du composé P63/mmc CeH₉ à 200 GPa

D'après la structure de bandes illustrées aux (**Figure III.2**) nous rendons compte que le CeH₉ est un métal grâce aux croisements des bandes avec le niveau de Fermi.

III.4.2 Densité d'états DOS

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

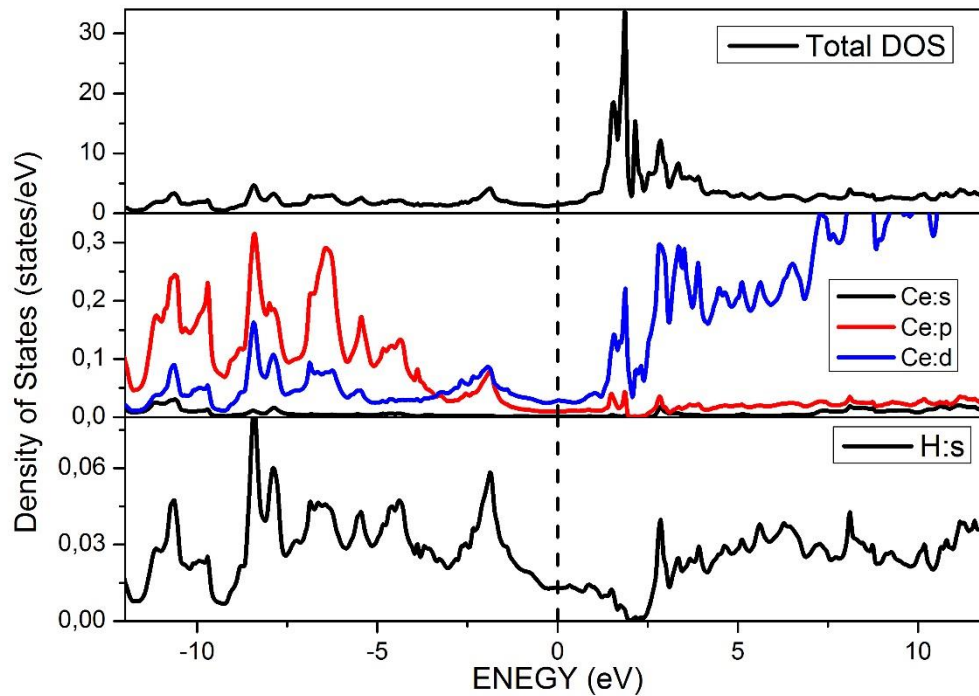


Fig. III.3: Les densités des états : Totale et Partielles de P63/mmc CeH₉ à 200Gpa.

Analysant la densité d'états pour la phase hexagonale de CeH₉, on peut remarquer que les états de valences sont divisés en deux régions et les états de conduction sont divisés en deux régions.

III.4.2.1- Les états de valences

- La 1ère région qui se situe dans l' intervalle [0, -2.88] eV : qui sont due aux états suivants s de l'atome H avec états p du Ce.
- La 2ème région de l' intervalle [-2.8853, 0] eV: est composés par les états s de H et les états p et d de Ce.

III.4.2.2- Les états de conduction

- La 1ère région de l'intervalle [0, 5] eV se constitue essentiellement des états s de H et d du Ce.
- La 2ème région de l'intervalle [5, 12] eV: est composés par les états s de H et d Ce.

III.4.3-La densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison. Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons du CeH9, nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour iso énergétique situé dans le plan (110), représenté dans la Figures (III.4). Les atomes de Ce ont plus d'électrons de cœur d'où une densité de charge totale plus élevée près de la position du noyau. Tandis que les atomes d'hydrogène sont moins étendus avec le petit nombre d'électron de valence.

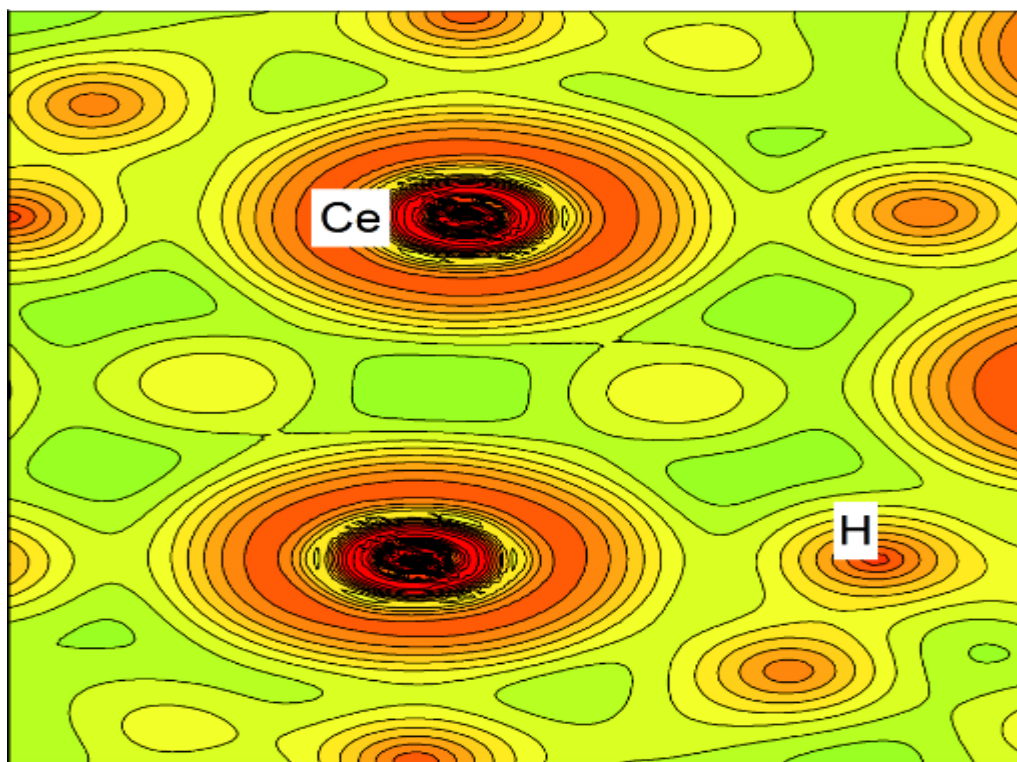


Fig.III.4: Densité de Charges électroniques.

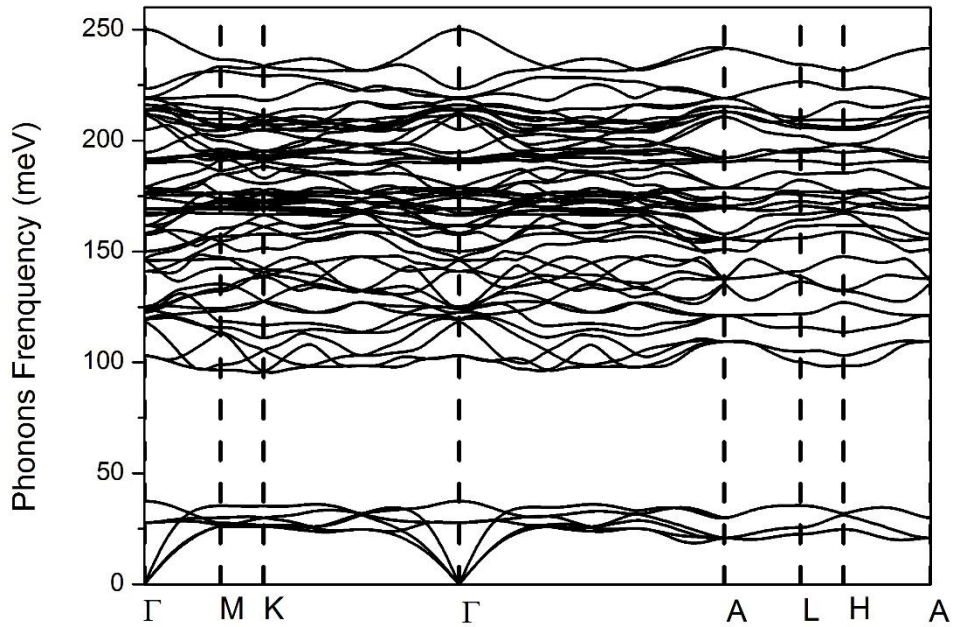
Nos calculs de la dispersion des phonons et les propriétés élastiques sont effectués dans le cadre d'approximations des premiers principes de la DFT et la DFPT implémentés dans le code ABINIT. La fonction d'onde ne décrit que les électrons de valence et de conduction, tandis que les électrons du cœur sont pris en compte dans les approximations pseudo potentielles.

L'énergie de coupure $E_{cut} = 60$ Ha avec des maillages de points $k \ 6 \times 6 \times 6$.

III.5 La dispersion des phonons

Les calculs des Phonons peuvent fournir un critère pour la stabilité dynamique des cristaux et indique la stabilité structurelle par la non-apparition de fréquences négatives. En à effectuer une analyse de la stabilité dynamique pour P63/mmc-CeH9 à 200 Gpa La présence des fréquences de phonons imaginaires indique l'instabilité de composé.

Nos résultats représentés sur la figure III.5. Nous observons que la structure est dynamiquement stable à 200 Gpa. Il y a un gap entre les bandes acoustique et les bandes optique.



Figure(III. 5) Dispersions des phonons du composé CeH9 à 200 GPa.

Afin de bien comprendre la structure de bande de phonons, nos calculs sont accomplis par le diagramme de la densité d'états TDOS et PDOS (Figure III.6).

La première région de l'intervalle [4.44 ; 38.49] MeV: cette région est caractérisée principalement par le mouvement de l'atome Ce et faiblement par les mouvements des atomes H.

La deuxième région de l'intervalle [95.46 ; 250.44] MeV: cette région est caractérisée principalement par le mouvement de l'atome H.

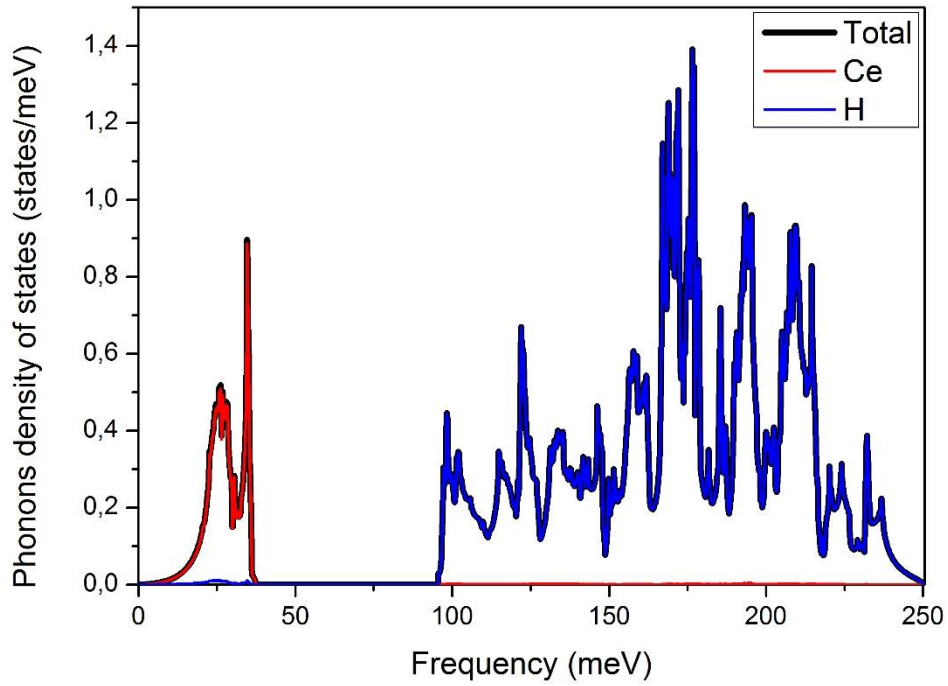


Figure (III.6). : La densité totale et partielle des états de phonons de CeH9

III.6 Les propriétés élastiques :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Dans les systèmes non cubiques et pour le système hexagonal, le nombre d'éléments est réduit à 6 et la matrice C s'écrit dans ce cas :

$$C_{ij} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Avec :
$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

III.6.1- Les propriétés mécaniques :

Stabilité mécanique :

Les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline à travers les critères de stabilité mécanique de Born. Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure et que son énergie doit être positive si on applique n'importe quelle déformation élastique homogène.

Pour un cristal de structure hexagonale :

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ et } (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$$

Les résultats de calcul obtenus sont rapportés aux tableaux III.4 :

Tableau III.4 : Les constants élastiques calculés de composé CeH9 à la phase hexagonale à 200 (GPa)

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
-6.39808	43.0185232	43.1475169	-6.6137879	-23.1112146	-24.7083079

En remarque d'après les conditions de stabilité que notre système est instable.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons abordé le calcul des propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre), ensuite on a étudié les propriétés électroniques, à savoir les structures de bande et les densités d'états totales et partielles et la densité de charge électronique. Et nous avons vérifié la stabilité dynamique du système à partir de la structure de bande des phonons à 200 Gpa finalement nous avons calculé les propriétés élastiques.

Références

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.

[2] Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH₉ below 100 GPa with atomic hydrogen sublattice Nilesh P. Salke¹, M. Mahdi Davari Esfahani², Youjun Zhang^{3,1}, Ivan A. Kruglov^{4,5}, Jianshi Zhou⁶, Yaguo Wang⁶, Eran Greenberg⁷, Vitali B. Prakapenka⁷, Artem R. Oganov^{8,4,9}, *, Jung-Fu Lin¹⁰, *

Conclusion Générale

Des études théoriques récentes sur la réalisation de la supraconductivité à haute pression sont publiées que les composés riches en hydrogène sont prometteurs en tant que supraconducteurs à haute température sous haute pression.

Dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, dispersion des phonons et les propriétés élastiques du système $P6_3/mmc$ -CeH₉ dans sa phase hexagonale et à 200 GPa, nous avons utilisé dans le cadre DFT les deux méthode FP-LAPW et la DFPT implémentée par les codes de calcul ABINIT et Wien2K respectivement.

Nous avons calculé les propriétés structurales pour le système $P6_3/mmc$ -CeH₉.

L'étude des propriétés électronique montre que le système $P6_3/mmc$ -CeH₉ est un métal possède deux types de liaison.

Pour comprendre initialement le couplage électron-phonon nous avons calculé les dispersions et les densités d'états des phonons, en a remarqué que notre système est dynamiquement stable à 200 Gpa. Puis nous avons calculé Les constantes élastiques pour estimer la stabilité mécanique du système et en a trouvé que mécaniquement il est instable.

De ce fait il sera souhaitable d'étudier ce système à différente pressions et dans des différentes phases.

المخلص

تم نشر الدراسات النظرية الحديثة حول تحقيق الموصلية الفائقة للضغط العالي والتي أظهرت أن المركبات الغنية بالهيدروجين تيشر بالخير كموصلات فائقة عالية الحرارة تحت ضغط مرتفع. من أجل دراسة نظام $P63 / mmc-CeH_9$ في مرحلته السداسية وعند 200 GPa ، استخدمنا في إطار عمل DFT الطريقتين FP-LAPW و DFPT المنفذين بواسطة رموز الحساب ABINIT و Wien2K على التوالي. تناولنا في هذه الرسالة حساب الخواص التركيبية (معلمة الشبكة عند التوازن) ، ثم درسنا الخواص الإلكترونية وهي هياكل النطاق والكثافة الكلية والجزئية للحالات وكثافة الشحنة الإلكترونية وفحصنا الاستقرار الديناميكي للنظام من بنية نطاق الفونون عند 200 GPa جيجا باسكال أخيرًا حسبنا الخصائص المرنة.

الكلمات المفتاحية : $P63 / mmc-CeH_9$, الموصلات الفائقة , ABINIT , Wien2K , GGA , FP- LAPW , DFT .

Résumé

Des études théoriques récentes sur la réalisation de la supraconductivité à haute pression sont publiées que les composés riches en hydrogène sont prometteurs en tant que supraconducteurs à haute température sous haute pression. Dans le but d'étudier le système $P63/mmc-CeH_9$ dans sa phase hexagonale et à 200 GPa , nous avons utilisé dans le cadre DFT les deux méthode FP-LAPW et la DFPT implémentée par les codes de calcul ABINIT et Wien2K respectivement. Dans ce mémoire nous avons abordé le calcul des propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre), ensuite on a étudié les propriétés électroniques, à savoir les structures de bande et les densités d'états totales et partielles et la densité de charge électronique. Et nous avons vérifié la stabilité dynamique du système à partir de la structure de bande des phonons à 200 GPa finalement nous avons calculé les propriétés élastiques.

Mots clés : $P63 / mmc-CeH_9$, supraconducteurs, FP- LAPW, GGA, Wien2K, ABINIT

Abstract

Recent theoretical studies on the achievement of high pressure superconductivity are published that hydrogen rich compounds show promise as high temperature superconductors at high pressure. In order to study the $P63 / mmc-CeH_9$ system in hexagonal phase at 200 GPa , we used in the DFT framework the two methods FP-LAPW and the DFPT implemented by the calculation codes ABINIT and Wien2K respectively. In this thesis we approached the calculation of the structural properties (parameter of the lattice at equilibrium), then we studied the electronic properties, namely the band structures, the total and partial densities of states and the electronic charge density. . And we checked the dynamic stability of the system from the phonon band structure at 200 GPa finally we calculated the elastic properties.

Keywords: $P63 / mmc-CeH_9$, superconductivity, DFT, FP- LAPW, GGA, Wien2K, ABINIT