



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université El-Hadj Lakhdar-BATNA 1
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

THÈSE Présentée

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présenté Par :

Abdelhak FERROUDJ

THEME

**Contribution à l'étude des propriétés physiques des
alliages (MN-TR)
(MN : Métaux nobles TR : Terres rares)**

Soutenu Publiquement le 07 /07/2025

Devant le jury :

Président (e) :	BELGACEM BOUZIDA Aissa	Professeur	Université Batna1
Rapporteur :	Mr DJABALLAH Yassine	Professeur	Université Batna1
Examineurs :	BAAZIZ Hakim	Professeur	Université Msila
	BOUDCHICHA Mohamed Ridha	Professeur	ENP Constantine
	Mr. RIGHI Haroun	MCA	Université Batna1

DÉDICACE

A tous ceux qui me sent chères.

REMERCIEMENTS

Le travail de ce manuscrit a été effectué au sein du Laboratoire d'Études Physico-chimiques des Matériaux LEPCM, sous la direction de Monsieur Yassine Djaballah , professeur à l'université de Batna1. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le professeur Hadj Lakhdar, à l'université. Je le remercie sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée et pour la patience dont il a fait preuve tout au long de ce parcours jusqu'à son aboutissement. Je lui suis également reconnaissant pour ses conseils et suggestions précieuses, qui m'ont guidé vers l'excellence grâce à sa créativité et sa passion pour la science.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus chaleureux à M. Aissa Belgacem Bouzida, professeur à l'université de Batan1, qui a eu l'amabilité de présider le jury de cette thèse et d'évaluer mon travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au Professeur Baaziz Hakim, de l'université de Msila et à Mr Boudechicha Mohamed Ridha Professeur à l'école polytechnique de Constantine. Leurs acceptations d'examiner ce travail et leurs participations au jury de soutenance constituent un véritable honneur pour moi, et je suis reconnaissant de l'enrichissement qu'ils apportent à l'évaluation de ma thèse.

Mes remerciements vont également à M. Righi Haroun Maître de conférences A, à l'université de Batan1 et membre du laboratoire LEPCM pour sa participation au jury de ma thèse.

Ses contributions ont été inestimables, et j'ai grandement bénéficié de nos fructueuses discussions sur le code de calcul. Son aide a souvent été précieuse et a enrichi mon travail de manière significative.

Mes vifs remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire d'Étude Physico-Chimiques des Matériaux LEPCM qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Un immense merci à ma famille, mon épouse dont l'aide, le soutien, les encouragements permanents m'ont permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions. Je les remercie

Infiniment pour tout.

Enfin, je tiens à remercier vivement tous mes amis (es) et mes collègues.

ABSTRACT:

In this work, we employed first principles calculations using the plane-wave pseudo-potential technique to assess for the first time the structural, elastic, vibrational, and thermal properties of equiatomic compounds consisting of rare earth elements (Eu, Gd, Ho, Y, Tb) and noble metals (Au, Pd). Our approach involved optimizing novel orthorhombic structures by minimizing both the total energy and interatomic forces. The computed structural features for the investigated compounds closely align with available experimental data. This analysis demonstrates the stability of these compounds in an orthorhombic structure at zero pressure, as verified through the assessment of stability criteria using the obtained elastic constants.

Furthermore, we determined various mechanical parameters, including (Young's E, bulk B, shear G, Pugh's) modulus, Poisson's ratio and anisotropy factors. These parameters were derived from the computed single crystal elastic constants using the Voigt-Reuss-Hill average method. Our investigation delved into the relationship between temperature and variations in heat capacity at constant volume (C_v) and entropy (S), providing a comprehensive exploration of these variables.

Key Words: rare earth, first principles calculations, vibrational properties, heat capacity, orthorhombic phase.

ملخص :

في هذا العمل، استخدمنا حسابات المبادئ الأولى باستخدام تقنية شبه الكمون للموجة المستوية لتقييم الخواص البنيوية والمرنة والاهتزازية والحرارية للمركبات المتساوية الذرات التي تتكون من عناصر ترابية نادرة (Eu, Ho, Gd, Tb, Y) و المعادن النفيسة (Au, Pd)، لأول مرة.

يتضمن نهجنا تحسين البنية المعينية الجديدة عن طريق تقريب إجمالي الطاقة والقوى البينية. تتوافق السمات البنيوية المحسوبة للمركبات التي تم فحصها بشكل وثيق مع البيانات التجريبية المتاحة. يوضح هذا التحليل ثبات هذه المركبات في البنية المعينية عند ضغط صفر، كما تم التحقق من ذلك من خلال تقييم معايير الثبات باستخدام الثوابت المرنة التي تم الحصول عليها.

علاوة على ذلك، قمنا بتحديد معاملات ميكانيكية مختلفة، بما في ذلك معامل يونغ، معامل الانضغاط، معامل القص. معامل بوخ، ومعامل بواسون وكذا نسبة تباين الخواص. تم اشتقاق هذه المعاملات من الثوابت المرنة البلورية المحسوبة باستخدام طريقة Voigt-Reuss-Hill المتوسطة. بحثنا في العلاقة بين درجة الحرارة والتغيرات في السعة الحرارية عند الحجم الثابت (C_v) والإنتروبيا (S)، مما يوفر استكشافاً شاملاً لهذه المتغيرات.

الكلمات المفتاحية: المعادن النادرة، حسابات المبادئ الأولى، الخصائص الاهتزازية، السعة الحرارية، الطور المعين.

Résumé : Dans cette étude, nous avons appliqué des calculs de premiers principes en utilisant la méthode du pseudo-potentiel d'onde plane pour évaluer pour la première fois les propriétés structurales, élastiques, vibrationnelles et thermiques de composés équiatomiques constitués d'éléments de terres rares (Eu, Gd, Ho, Y, Tb) et métaux nobles (Au, Pd). Notre approche consistait à optimiser de nouvelles structures orthorhombiques en minimisant simultanément l'énergie totale et les forces interatomiques. Les propriétés structurelles obtenues pour les composés analysés sont en étroite concordance avec les données expérimentales disponibles. Cette analyse démontre la stabilité de ces composés dans une structure orthorhombique à pression nulle, telle que vérifiée par l'évaluation des critères de stabilité utilisant les constantes élastiques obtenues.

De plus, nous avons déterminé divers paramètres mécaniques, notamment les modules tels que le module de compressibilité à volume constant (B), le module d'Young (E), le module de cisaillement (G), ainsi que le critère de Pugh, le coefficient de Poisson et les facteurs d'anisotropie. Ces paramètres ont été dérivés des constantes élastiques monocristallines calculées à l'aide de la méthode de moyenne de Voigt-Reuss-Hill. Notre enquête a approfondi la relation entre la température et les variations de capacité thermique à volume constant (C_v) et l'entropie (S), fournissant ainsi une exploration complète de ces variables.

Mots clés : terres rares, calcul de premiers principes, phase orthorhombique, propriétés vibrationnelles, capacité thermique.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1 Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	11
CHAPITRE I : COMPOSES A BASE DE TERRES RARES- METAUX NOBLES.....	15
I-1 Introduction.....	15
I.2 Les terre rares.....	15
I-3 Métaux nobles.....	17
I-4 Les alliages de métaux nobles-terres rares (MN-TR) :	17
I-5 Structure cristalline	19
I-6- Composés MN-TR :	20
I-6-1 Le système Au-Ho.....	20
I-6-2 le système Au-Tb.....	20
I-6-3 : le système Au-Y.....	21
I-6-4 : le système Pd-Gd.....	22
I-6-5 : le système Pd-Y	23
I-6-6 : le système Pd-Eu	24
I-7 Conclusion	25
Références Bibliographiques.....	26
CHAPITRE II : METHODE DE CALCUL.....	28
II-1 Introduction :.....	29
II-2 Description des solides par la mécanique quantique :	29
II-2-1 Approximation Born Oppenheimer (1927).....	30
II-2-2 Approximation de Hartree-Fock (1928) :	31
II-3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :	31
II-4 La théorie de Hohenberg-Kohn :	32
II-4-1 Premier théorème :.....	32
II-4-2 Deuxième théorème :	32
II-4-3 Troisième théorème :	33
II-5 Les équations de Kohn-Sham	33
II-6 Formes approximatives de la fonctionnelle d'échange-corrélation	34
II-6-1 Approximation de la densité locale LDA :	35
II-6-2 Approximation du Gradient Généralisé :	36

II-7 Périodicité des réseaux cristallins :	36
II-7-1 Théorème de Bloch	37
II-8 L'approximation du Pseudopotentiel.....	37
II-8-1 Les pseudopotentiels de norme conservée	39
II-8-2 Ultrasoft potentiel.....	40
II-8-3 Les Pseudopotentiel PAW :	40
II-9 Base d'ensemble des ondes planes de Coupure.....	41
II-10 Le code de calcul VASP :.....	41
II-10-1 Les fichiers d'entrée et sortie du calcul VASP :	42
II-11 Conclusion	44
Références bibliographiques:.....	45
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	47
III-1 Introduction.....	48
III-2 Détail de calcul	48
III-3 Propriétés structurales des alliages MN-TR :	49
III-4 Enthalpie de formation :	49
III.5 Propriétés élastiques et mécaniques	51
III.5.1 Propriétés élastiques	52
III.5.2 Constantes élastiques poly cristallines.....	53
III.6 Propriétés électroniques	54
III.6 Propriétés vibrationnelles :	60
III.7 Propriétés thermiques.....	64
III.8 Conclusion	66
Références bibliographiques :.....	67
CONCLUSION GENERALE	71

Liste des tableaux

TABLEAU I -1 : TABLE DES ELEMENTS ILLUSTRANT LES TERRES RARES (LANTHANIDES).	16
TABLEAU I -2 : LES DIFFERENTES POSSIBILITES D'EXISTENCE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES DES ALLIAGES (AU-TR).	18
TABLEAU III-1 :LE GROUPE D'ESPACE CRISTALLIN POUR CHAQUE MATERIAU AINSI QUE LES POSITIONS WYCKOFF DES ATOMES DE CHAQUE MATERIAU.....	49
TABLEAU III -2: PROPRIETES STRUCTURALES DES COMPOSES	52
TABLEAU III-3 RESULTATS DES CONSTANTES ELASTIQUES CIJ (EN GPA) AINSI QUE LE MODULE DE COMPRESSION B (EN GPA) POUR LES COMPOSES AU-TR :TR = HO, TB& Y ET PD-TR :TR = EU, GD & Y	53
TABLEAU III-4 :RESULTATS DU CALCUL DE MODULE DU YOUNG(GPA), MODULE DU CISAILLEMENT (GPA) ,MODULE DE POISSON ET LE RAPPORT B/G POUR AU-TR:TR = HO, TB, Y ET PD-TR :TR = EU, GD ET Y	53
TABLEAU III-5 :VITESSES DE SON TRANSVERSAL ET LONGITUDINALE ET MOYENNE v_t (M/S) , v_l (M/S) , v_m (M/S), TEMPERATURES DE DEBYE θ_D (K°) CALCULES POUR LES COMPOSES AU-TR:TR = HO, TB, Y ET PD-TR :TR = EU, GD, Y	65

Liste des figures

FIGURE I-1 : LES VARIATIONS DES STRUCTURES DES COMPOSES EQUIATOMIQUES AVEC L'EFFET DE TEMPERATURE	19
FIGURE I-2 : DIGRAMME DE PHASE DU SYSTEME AU-HO[15].	20
FIGURE I-3 : DIGRAMME DE PHASE DU SYSTEME AU-TB [16].	21
FIGURE I-4 : DIGRAMME DE PHASE DU SYSTEME AU-Y [22].	22
FIGURE I-5 : DIGRAMME DE PHASE DU SYSTEME GD-PD [24].	23
FIGURE I-6 DIGRAMME DE PHASE DU SYSTEME PD-Y [25].	24
FIGURE I-7 : DIGRAMME DE PHASE DU SYSTEME PD-EU [26].	25
FIGURE II-1 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DES POTENTIELS ENTIEREMENT ELECTRONIQUES ET PSEUDO ELECTRONIQUES ET LEURS FONCTIONS D'ONDE	39
FIGURE II-2 : SCHEMA ILLUSTRANT LES FICHIERS D'ENTREE ET LES PRINCIPAUX FICHIERS DE SORTIE DU CODE VASP. ...	42
FIGURE II-3 : SCHEMA EXPLICATIF DES FICHIERS D'ENTREE ET DES PRINCIPAUX FICHIERS DE SORTIE POUR UN CALCUL VASP.	43
FIGURE III-1 : STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PHASE ORTHORHOMBIQUE CMCM DES COMPOSES ETUDIES MN-TR : MN= AU, PD & TR=EU, GD, HO, TB ET Y (EFFECTUE PAR VESTA [12]).	50
FIGURE III-2 : ENTHALPIE DE FORMATION DES COMPOSES DEFINIS EQUIATOMIQUES A BASE TR-MN.	51
FIGURE III-3 : POINTS DE HAUTE SYMETRIE DE LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN DANS LA PHASE ORTHORHOMBIQUE [34].	55
FIGURE III-4: STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES DU COMPOSE AU-HO.	55
FIGURE III-5: STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES DU COMPOSE AU-TB.	56
FIGURE III-6: STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES DU COMPOSE AU-Y.	56
FIGURE III-7:STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES DU COMPOSE PD-EU.	57
FIGURE III-8:STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES DU COMPOSE PD-GD.	57
FIGURE III-9:STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES DU COMPOSE PD-Y.	58
FIGURE III-10: COURBES DE DENSITE D'ETAT ELECTRONIQUE TOTALE ET PARTIELLE POUR LES COMPOSES AU-HO, TB-Y AINSI QUE PD-EU, GD-Y.	59
FIGURE III-11: SPECTRE DES FREQUENCES DE PHONONS ET DES DENSITES D'ETATS (DOS) DU COMPOSE AUHO	61
FIGURE III-12: SPECTRE DES FREQUENCES DE DENSITE D'ETAT (DOS) ET PHONON DU COMPOSE AUTB	61
FIGURE III-13: SPECTRE DES FREQUENCES DE PHONON ET DENSITE D'ETAT (DOS) DU COMPOSE AU Y	62
FIGURE III-14: SPECTRE DES FREQUENCES DE PHONON ET DENSITE D'ETAT (DOS) DU COMPOSE PDEU	62
FIGURE III-15: SPECTRE DES FREQUENCES DE DENSITE D'ETAT (DOS) ET PHONON DU COMPOSE PDGD	63
FIGURE III-16: SPECTRE DES FREQUENCES DE PHONON ET DENSITE D'ETAT (DOS) DU COMPOSE PDY	63
FIGURE III -17: CAPACITE CALORIFIQUE SPECIFIQUE CV (J/MOLE.KO) ET ENTROPIE EN FONCTION DE TEMPERATURE (°K).	65

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours des dernières décennies, les recherches se sont principalement concentrées sur la découverte de nouveaux matériaux utilisables dans le domaine des énergies renouvelables, en particulier pour le stockage de l'hydrogène [1-3]. Ce dernier est essentiel pour une utilisation généralisée dans des applications telles que les véhicules hybrides, les moteurs à hydrogène, le chauffage domestique et les infrastructures collectives.

L'outil fondamental qui oriente la technologie des alliages de métaux nobles et de terres rares (MN-TR) est actuellement la modélisation et la simulation numérique [4]. Cette approche consiste à caractériser les matériaux à l'aide de modèles théoriques capables d'expliquer les observations expérimentales. Elle offre également la possibilité de mener des simulations ou des "expériences virtuelles" qui anticipent le comportement des matériaux dans des contextes où les tests réels s'avèrent coûteuses et difficiles à mettre en œuvre. Par conséquent, l'intérêt de la modélisation et de la simulation réside dans leur capacité à explorer différentes options et à guider l'industrie vers des choix optimaux, tout en minimisant les coûts.

Parmi les méthodes développées dans ce contexte, plusieurs méthodes peuvent être mentionnées, notamment la méthode des liaisons fortes, la méthode des ondes planes orthogonalisées (Orthogonal Plane Wave, O.P.W), la méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave, A.P.W) et la méthode du pseudo-potential (P.P) [5-9]. De plus, le calcul du spectre des phonons peut être réalisé à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT, Density Functional Theory) [10], qui est reconnue comme une méthode très efficace pour explorer les vibrations des réseaux cristallins. En utilisant la DFT, il est possible de déterminer les valeurs et les types de fréquences des modes vibrationnels et d'analyser les interactions entre les atomes.

Cette approche présente également des applications concrètes, notamment dans l'analyse des propriétés thermiques, des transitions de phase et de la stabilité des matériaux.

L'analyse des spectres des phonons est non seulement essentielle pour examiner les propriétés des matériaux purs, mais elle est également fondamentale pour réaliser des calculs approximatifs concernant des systèmes complexes tels que les alliages, les super-réseaux et d'autres microstructures quantiques. Les caractéristiques vibrationnelles de ces systèmes suscitent un grand intérêt, tant pour leur compréhension fondamentale que pour leurs applications potentielles.

Dans le cadre de cette recherche, nous proposons une étude de premiers principes (*ab initio*) portant sur les propriétés vibrationnelles, élastiques et thermodynamiques des composés basés sur des métaux

nobles et des terres rares, lesquels adoptent une structure orthorhombique. Bien que ces matériaux revêtent une importance technologique significative, les données concernant leurs propriétés vibratoires et thermodynamiques demeurent encore limitées.

Ce travail a été réalisé en utilisant la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PW-PP), fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange et de corrélation a été évalué selon l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Cette thèse contient trois chapitres :

Le premier chapitre présente les composés étudiés et leur importance technologique et industriel ainsi que des notions fondamentales sur les alliages en générale et ceux de Hume Rothery en particulier.

Les différents diagrammes de phases des systèmes MN-TR visés par l'étude ont été également présentés et étudiés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre traite les principes de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en explorant son historique ainsi que les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA). Enfin, le dernier chapitre présentera les résultats obtenus, accompagnés de leurs interprétations, avant de conclure l'étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Peng *et al.* / *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) 74–77
- [2] Liu, Y., Li, Y., Huang, P., Song, H., & Zhang, G. (2016). Modeling of hydrogen atom diffusion and response behavior of hydrogen sensors in Pd–Y alloy nanofilm. *Scientific Reports*, 6(1), 37043.
- [3] J.R. Hirst, M.L.H. Wise, D. Fort, J.P.G. Farr, I.R. Harris. *Journal of the Less-Common Metals*, 49 (1976) 193 - 211
- [4] Alruqi, A. B., & Ongwen, N. O. (2024). Ab Initio Investigation of the Mechanics and Thermodynamics of the Cubic EuAlO₃ and GdAlO₃ Perovskites for Optoelectronic Applications. *Crystals*, 14(12), 1084.
- [5] Woodruff, T. O. (1957). The orthogonalized plane-wave method. In *Solid state physics* (Vol. 4, pp. 367-411). Academic Press.
- [6] Antončík, E. (1959). Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 10(4), 314-320.
- [7] Kleinman, L. (1966). Orthogonalized-Plane-Wave Theory of Metallic Binding. *Physical Review*, 146(2), 472.
- [8] Sakakura, A. Y., Brittin, W. E., & Girardeau, M. D. (1978). Bound states, plane waves, and orthogonalization. *Physical Review A*, 18(6), 2412.
- [9] Singh, D. J., & Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media.
- [10] Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *The journal of physical chemistry*, 100(31), 12974-12980.

CHAPITRE I :
COMPOSES A BASE DE TERRES
RARES- METAUX NOBLES

CHAPITRE I : COMPOSES A BASE DE TERRES RARES- METAUX NOBLES

I-1 Introduction

Les matériaux nommés terre rares sont formés d'un groupe de 15 éléments de la familles lanthanides et deux autres éléments qui sont le Scandium (Sc) et l'Ytterbium (Y). Les terres rares sont abondantes dans la croute terrestre. Ces éléments jouent un rôle stratégique dans l'industrie des nouvelles technologies électroniques, optiques, catalytiques et magnétiques. 90% de production mondiale est contrôlée par la chine par exploitation intensive de ces zones minières, la chine détient les plus grandes réserves au monde de ces métaux.

Les risques associés à l'approvisionnement en terres rares, ainsi que l'impact environnemental des exploitations liées à ces ressources, ont incité de nombreux pays à explorer de nouvelles sources d'approvisionnement. Cela a conduit à un intérêt croissant pour les ressources secondaires, notamment en réponse à leurs besoins en ces éléments essentiels. Ainsi, des procédés de recyclage des terres rares à partir de divers déchets industriels et de produits en fin de vie ont été mis au point.

Dans ce chapitre, nous aborderons la nature et les propriétés des terres rares, des métaux précieux ainsi que leurs alliages.

I.2 Les terre rares

Les terres rares sont des matériaux stratégiques et indispensables pour toute la technologie moderne. L'histoire de ces matériaux a commencé par la découverte des terres rares par Carl Axel Arrhenius en 1787 dans la ville suédoise d'ytterby, c'est d'où le nom de l'élément Ytterbium, 50 ans plus tard que les scientifiques ont pu préparer des métaux purs.

Au début de ce mémoire, on définit le terme « terre rare », puisque tant de scientifiques utilisent encore à tort ces deux mots pour signifier les « lanthanides » (c'est-à-dire les éléments de numéro atomique $Z = 57$ (lanthane) à $Z = 71$ (lutétium)). La terminologie correcte telle que définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée est que les terres rares comprennent les éléments scandium ($Z = 21$), yttrium ($Z = 39$) et les lanthanides [1].

Les dix-sept éléments connus sous le nom de terres rares manifestent une présence variable dans l'écorce terrestre. Le cérium, par exemple, est aussi courant que le cuivre, tandis que l'euporium est beaucoup plus rare. Ces éléments forment un groupe homogène, partageant une structure électronique

externe caractérisée par la présence de trois électrons mobiles par atome. Ces électrons sont libérés lorsque les terres rares se combinent avec d'autres atomes.

Sur le plan chimique, les terres rares possèdent des électrons internes, souvent considérés comme "cachés" au sein de l'atome, appelés électrons 4f. Ces électrons confèrent à chaque terre rare des propriétés physiques remarquables, qui varient considérablement d'un élément à l'autre.

La présence d'électrons dans les orbitales 4f, qui ont une faible extension spatiale, est masquée par les orbitales de plus grande extension spatiale (5s, 5p, 6s, 5d), ce qui fait qu'ils ne contribuent pas aux liaisons chimiques.

Le remplissage des couches 4f a donc un impact minimal sur les propriétés chimiques, qui sont très similaires pour tous les lanthanides. Cela explique la difficulté d'isoler ces éléments les uns des autres dans un minerai.

Cette propriété peut être mise à profit lors de l'élaboration de nouveaux matériaux où de nombreuses terres rares peuvent être incorporées dans une même structure sans modifier les conditions de synthèse.

La présence de cette couche électronique interne 4f partiellement remplie est à l'origine de leurs remarquables propriétés.

table des éléments avec les terres rares (lanthanides)

terres rares - lanthanides

										terres rares - lanthanides																								
Lanthanides										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	71 Lu	Actinides									
										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	103 Lr										

Figure I-1 : Table des éléments illustrant les terres rares (lanthanides).

Les terres rares sont devenues absolument fondamentales technologiquement.

La configuration électronique élémentaire des lanthanides métalliques s'écrit :

$[Xe] 6s^2 4f^m 5d^n$, où $n=0$ ou 1 et m varie de 0 à 14 .

La structure électronique des ions TR^{+3} est $[Xe] 4f^m 6s^0 5d^0$

Les liaisons avec les ions TR^{+3} sont quasi exclusivement ioniques, donc un contrôle électrostatique, à l'exception le Lanthane et Lutétium qui forment des ions TR^{+2} possèdent des électrons $6s$ qui peuvent donner des liaisons covalentes, mais les orbitales $4f$ subissent un fort effet spin-orbite qui ne peut pas être négligé. Chaque élément des terres rares a une couleur, qui change de couleur selon la valence ; exemple l'Europium Eu^{+3} est de couleur rouge alors que l'europium Eu^{+2} qui est équivalent au Gadolinium Gd^{+3} est bleu, l'europium est le seul élément lumineux.

I-3 Métaux nobles

Les métaux nobles ou précieux ont d'excellentes propriétés physiques, chimiques et électriques telles qu'une résistance à l'oxydation à haute température et une résistance à la corrosion, une excellente conductivité électrique, des propriétés thermoélectriques à haute température et leurs hautes températures de fusion, les rends plus stables. Les métaux précieux ont également une activité catalytique élevée et une forte capacité de coordination. Ils ont une large application industrielle, leurs alliages de terres rares désignés comme des « vitamines industrielles modernes » [2]. Avec les progrès rapides de la science et de la technologie des matériaux, il est devenu crucial de développer de nouveaux alliages MN-TR, multifonctionnels et performants. Par conséquent, la recherche sur le diagramme de phase des multi-alliages MN-TR devient une approche nécessaire pour promouvoir le développement de ces alliages.

I-4 Les alliages de métaux nobles-terres rares (MN-TR) :

L'addition des terres rares aux métaux nobles améliore davantage les propriétés mécaniques et conserve la conductivité thermique et la stabilité de résistance élevée.

Ainsi ils présentent des propriétés spécifiques et technologiques étonnantes. Ils sont devenus stratégiques et fondamentaux technologiquement avec des propriétés magnétiques (super- aimant, supraconducteur ...) et propriétés optiques (phosphorescents, laser ...) [3-5].

Lors de notre étude nous avons constaté plusieurs obscurités dans l'étude des composés à base d'or (Au), de palladium (Pd) et des terres rares, notamment en ce qui concerne l'europium (Eu) et l'ytterbium (Yb).

L'étude des diagrammes de phases de ces composés affirme l'existence d'une transformation de phase dans tous ces composés de la structure orthorhombique à basse température à la structure cubique à hautes température (figure I- 1, 2, 3, 4, 5) ce qui nous a poussé à étudier ces composés de structure orthorhombique.

Plusieurs études expérimentales ont abouti au même résultat Tab (1-2).

Les alliages Au-TR sont caractérisés par la formation d'une série de réactions eutectiques et solubilité solide terminale limitée. Les solubilités solides maximales des métaux Au-TR augmentent à mesure que le rayon atomique devient plus petit. Ainsi, les métaux TR lourds ont des solubilités solides plus élevées que les métaux TR légers. Le comportement d'alliage du scandium (Sc) et de l'yttrium (Y) avec Au est similaire à celui du lutécium (Lu) et du dysprosium (Dy), respectivement.

Tableau I -2 : Les différentes possibilités d'existence des composés intermétalliques des alliages (Au-TR).

interphases	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Au ₆ RE																	
Au ₅ RE																	
Au ₄ RE																	
Au ₅₁ RE ₁₄																	
Au ₃ RE																	
Au ₂ RE																	
Au ₁₀ RE ₇																	
Au ₇ RE ₆																	
AuRE	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	?	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	α/β	?
Au ₄ RE ₅																	
Au ₃ RE ₅																	
AuRE ₂																	
Au ₃ RE ₇																	

- Composé défini existant avec décomposition péritectique.
- Composé défini existant avec fusion congruente.
- α/β Transformation de phase (orthorhombique α) vers la phase (cubique β) avec fusion congruente.
- ? Transformation de phase non détectée mais son existence est très probable.

Les critères de Hume-Rothery et Darken-Gurry pour la solubilité solide de la plupart des alliages ne sont pas pertinents à la solubilité des métaux TR dans l'Or (Au), mais ils peuvent être pertinents

lorsque les solubilités solides sont supérieures à 1,0% du métal TR. La différence de taille atomique est inférieure à 25 %, et la différence d'électronégativité est inférieure à 0,7 unité. Une série de phases intermédiaires s'est formée dans les alliages Au-TR [6-8].

Les composés du système Au-TR de rapport atomique 14 :51 (cas des terres rares légers) et 1 :3 (pour les terres rares lourds) présentent tous une fusion congruente.

Par contre, les composés Au-TR de rapports atomiques 1 :2 possèdent une fusion congruente uniquement dans le cas de thulium (Tm) et de lutécium (Lu). En revanche, ces rapports 1 :1 (stœchiométrie équiatomique) présentent tous une fusion congruente.

I-5 Structure cristalline

Les composés équiatomiques TR-MN ont la structure cubique simple CsCl (Type B indice 2, fermer parenthèse, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ N°221 selon des études expérimentales [9,10]).

D'autres chercheurs ont remarqué l'existence de la structure orthorhombique de ces composés à basse température. Le développement de la méthode CALPHAD pour l'élaboration des diagrammes de phase a récemment suscité un nouvel intérêt concernant la nature de la structure de ces composés. Plus tard, les chercheurs exploitant des matériels expérimentaux très sophistiqués et de nouvelles méthodes expérimentales avancées ont abouti à une conclusion que ces composés ont deux structures : l'une à basse température, ensuite une autre à haute température suite à une transformation de phase à une température bien définie dite température de transformation [11,12,13].

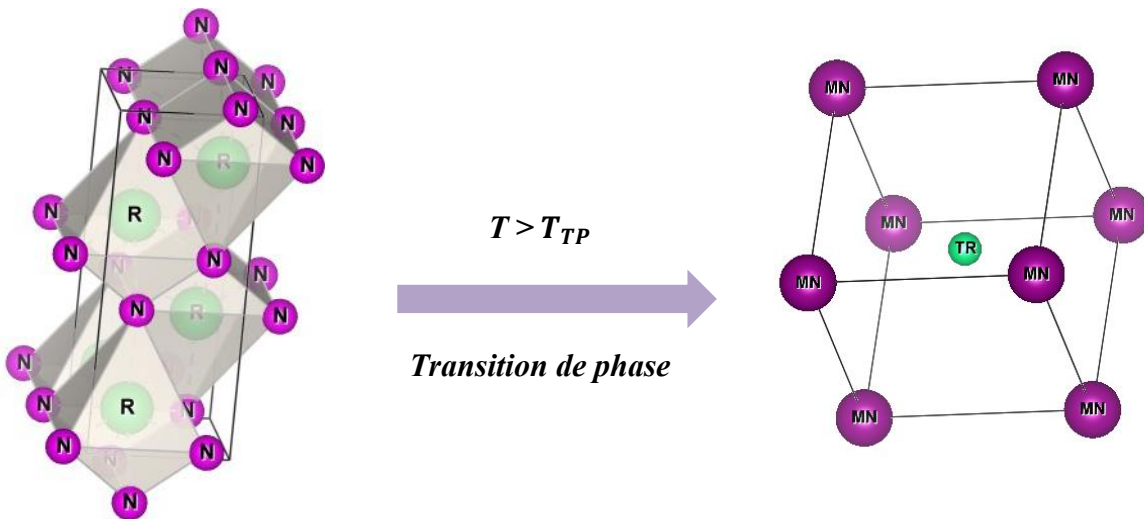


Figure I-1 : Les variations des structures des composés equiatomiques avec l'effet de température.

I-6- Composés MN-TR :

I-6-1 Le système Au-Ho

Le digramme de phase binaire Au-Ho figure (I-2) de ce système présente 8 composés définis (Au_6Ho , Au_4Ho , $Au_{51}Ho_{14}$, Au_3Ho , Au_2Ho , $Au_{10}Ho_7$, $AuHo$, $AuHo_2$) et 15 réactions d'équilibre (quatre réactions eutectiques et cinq réactions péritectiques) [14].

Le composé équiatomique $AuHo$ présente une fusion congruente de température égale à 1700 °C et une transformation de phase à 1610 °C [15], et à 1606 °C [14], c'est la limite entre la structure orthorhombique α à basse température et la structure β cubique à haute température.

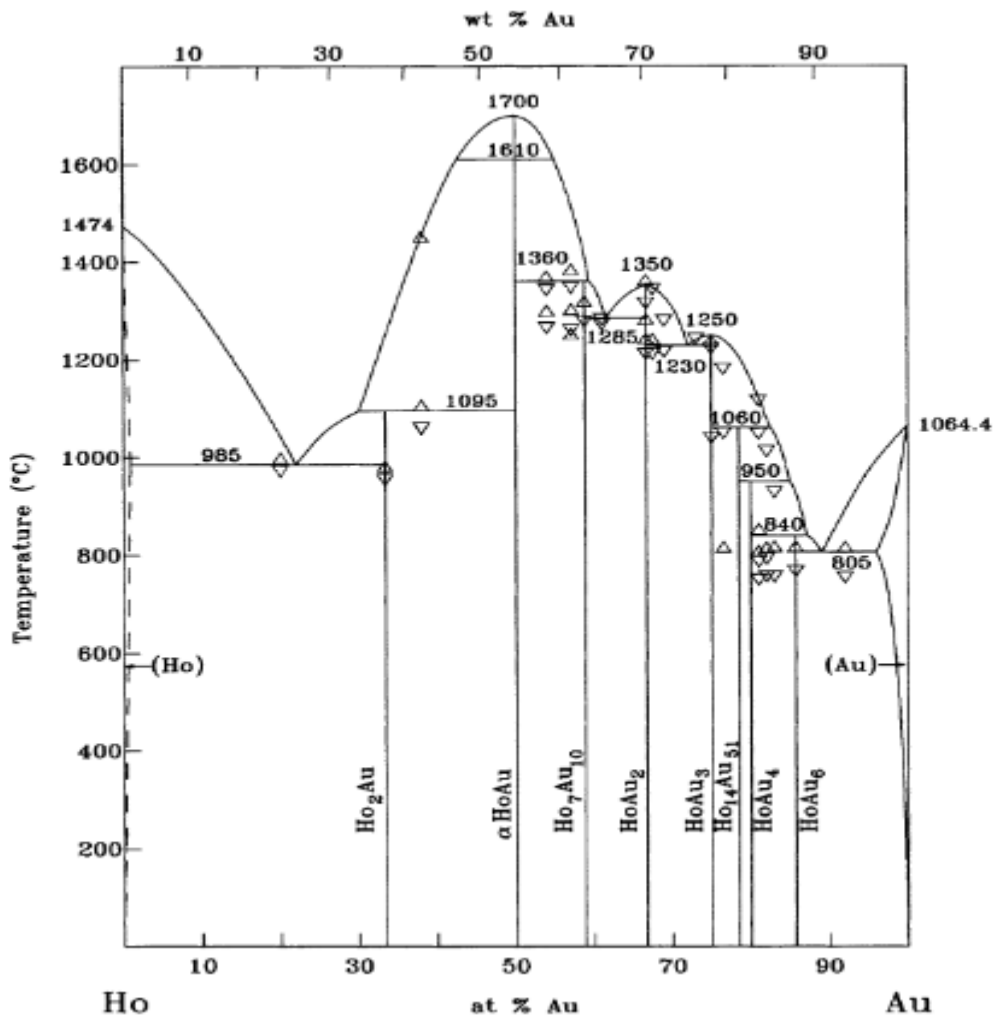


Figure I-2 : Digramme de phase du système Au-Ho[15].

I-6-2 le système Au-Tb

Le système binaire Au-Tb présenté sur la figure (I-3) possède 8 composés définis (Au_6Tb , $Au_{51}Tb_{14}$, Au_3Tb , Au_2Tb , $Au_{10}Tb_7$, Au_4Tb_3 , $AuTb$, $AuTb_2$) [16].

Le composé équiatomique AuTb présente une fusion congruente de température égale à 1590C° et une transition de phase à la température 1450 C° [16,17].

En raison des propriétés magnétostriction des alliages Au-Tb [18], ils sont couramment utilisés comme marqueurs antivol pour surveiller divers paramètres physiques, en particulier, il s'agit du débit, de la viscosité, de la pression et de la densité des liquides, ainsi que de l'humidité et de la température et les gaz [19]. Lorsqu'ils sont exposés dans un environnement dynamique, ces capteurs génèrent des vibrations longitudinales en réponse au champ magnétique changeant [20].

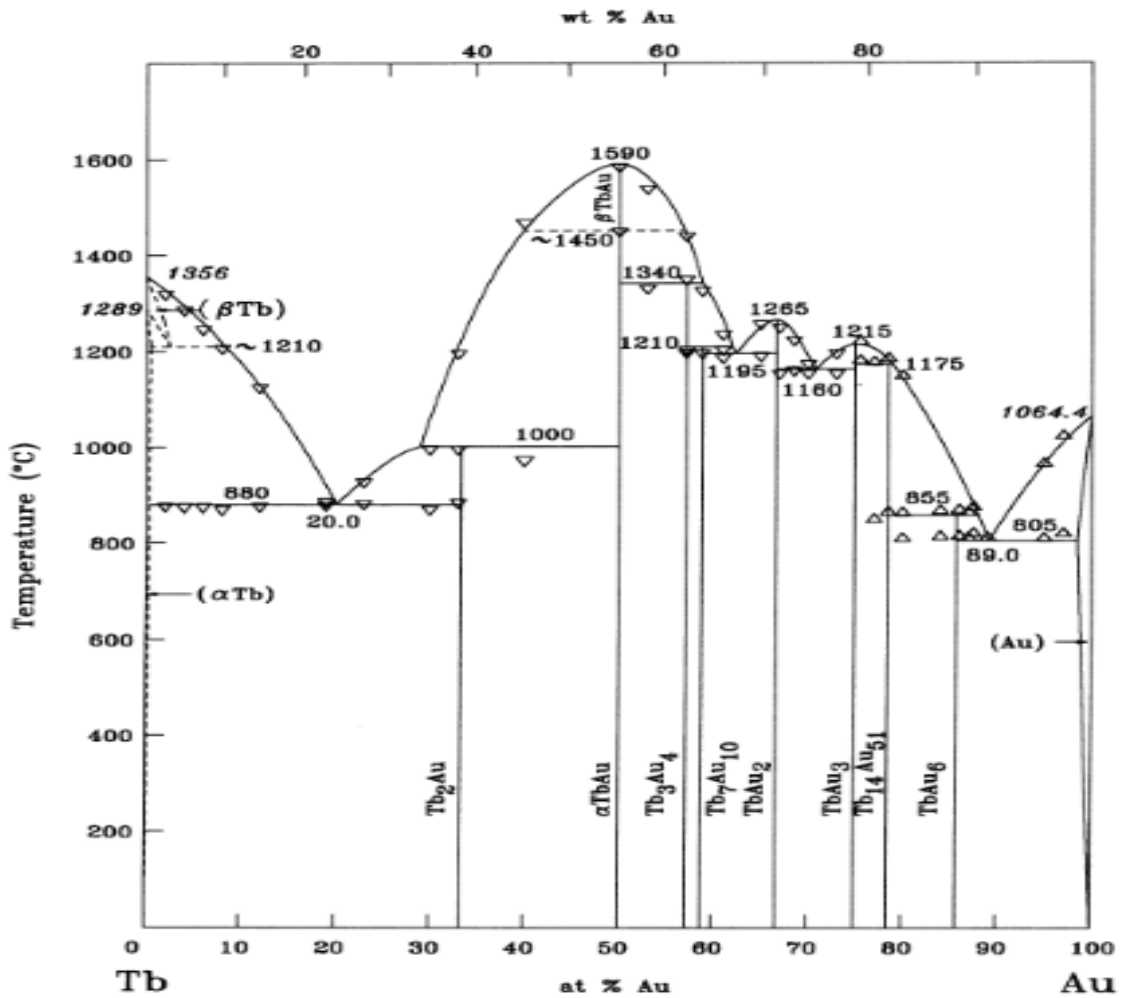


Figure 0I-3 : Digramme de phase du système Au-Tb [16].

I-6-3 : le système Au-Y

Chao et al. [10] ont prédit que le composé YAu est stable en phase B2 aux conditions ambiantes avec un paramètre de réseau ($a = 3,559 \pm 2 \text{ \AA}$) à l'aide de diffraction des rayons X.

A pression ambiante, la structure B2 de YAu a également été validée par Saccône et al. [20]. Une étude sur le diagramme de phase de YAu menée par Curtarolo et al [21] suggère qu'il est

monomorphe. Et ils ont trouvé que le composé équiatomique AuY est stable en structure orthorhombique (phase B33) et ont prédit qu'il est possible que B2 soit une structure à haute température tandis que B33 soit la structure à basse température.

Gschneidner a remarqué par une étude thermodynamique que ce composé peut être formé avec une structure orthorhombique et, avec une réalisation expérimentale, il a confirmé que ce composé prend la structure orthorhombique à basse température, alors qu'à haute température il se transforme en structure cubique [13].

Le diagramme de phase Au-Y établi en 1997 figure (1-4) sans indication concernant la transformation de phase de la structure orthorhombique à la structure cubique CsCl dans les sept composés intermétalliques (AuY_2 , AuY, Au_2Y , Au_3Y , Au_4Y_3 , $\text{Au}_{51}\text{Y}_{14}$ et Au_6Y) [22].

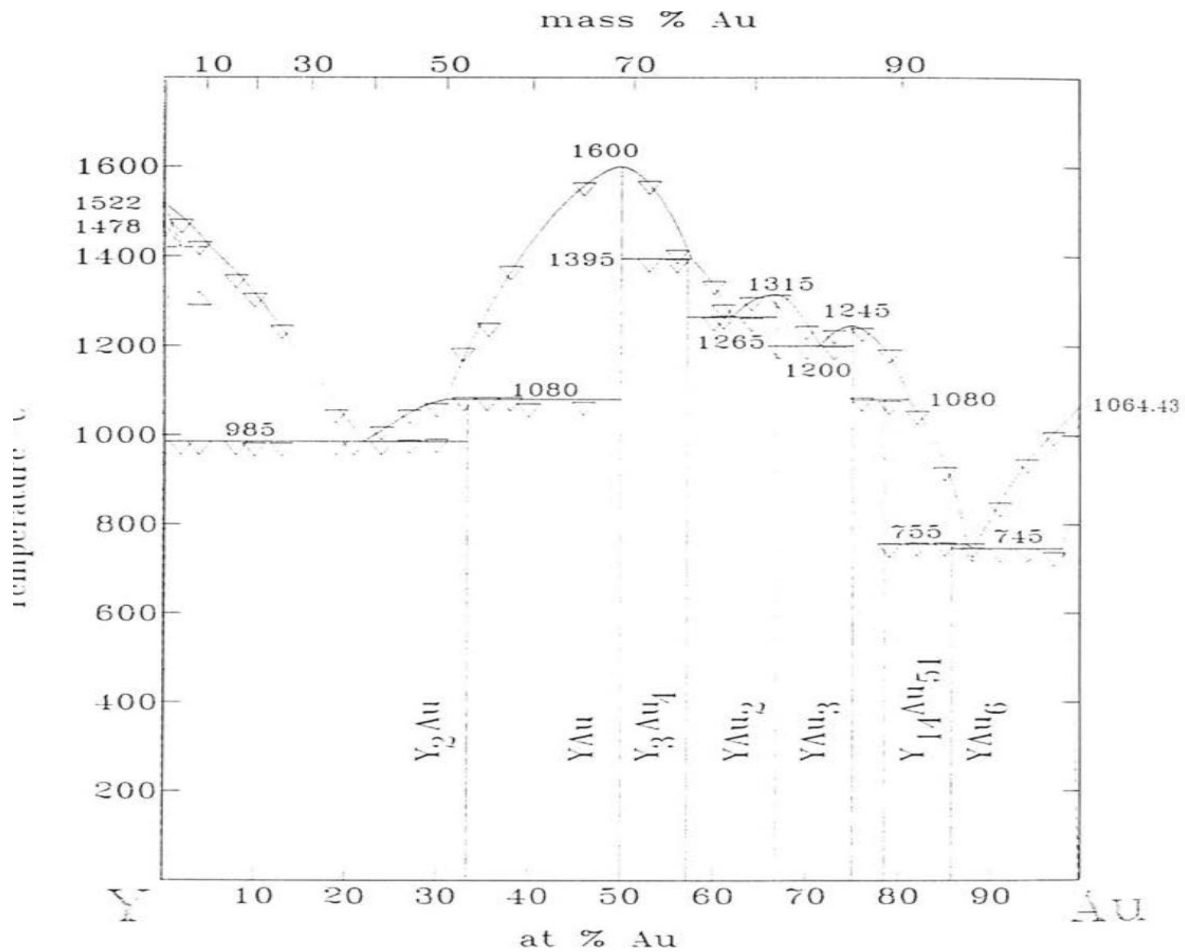


Figure I-4 : Diagramme de phase du système Au-Y [22].

I-6-4 : le système Pd-Gd

Ce système présente 7 composés définis (GdPd_7 , GdPd_3 , GdPd_2 , Gd_3Pd_4 , GdPd , Gd_3Pd_2 , Gd_2Pd_3) [23,24]. La figure (I-5) présente le diagramme de phase du système binaire Pd-Gd.

L'équiatomique PdGd s'établit clairement avec les deux phases cubique (β) et l'orthorhombique (α) avec une transformation allotropique à 1278 K° et une fusion congruente de 1654 K°.

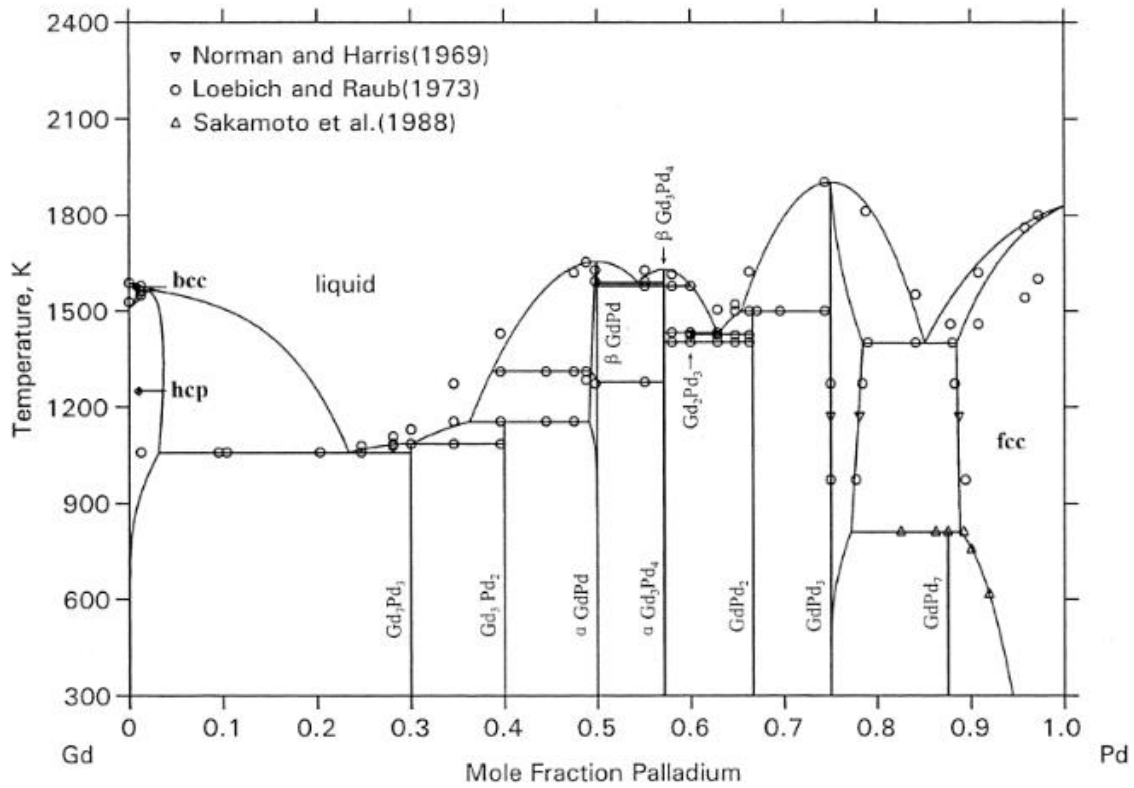


Figure I-5 : Digramme de phase du système Gd-Pd [24].

I-6-5 : le système Pd-Y

Le système Pd-Y [25] présente 9 composés intermétalliques : (PdY_3 , Pd_2Y_5 , Pd_2Y_3 , PdY , Pd_4Y_3 , Pd_3Y_2 , Pd_2Y , Pd_3Y , Pd_7Y). FIG (1-6)

Le composé équiatomique PdY présente une fusion congruente de température de 1723 K.

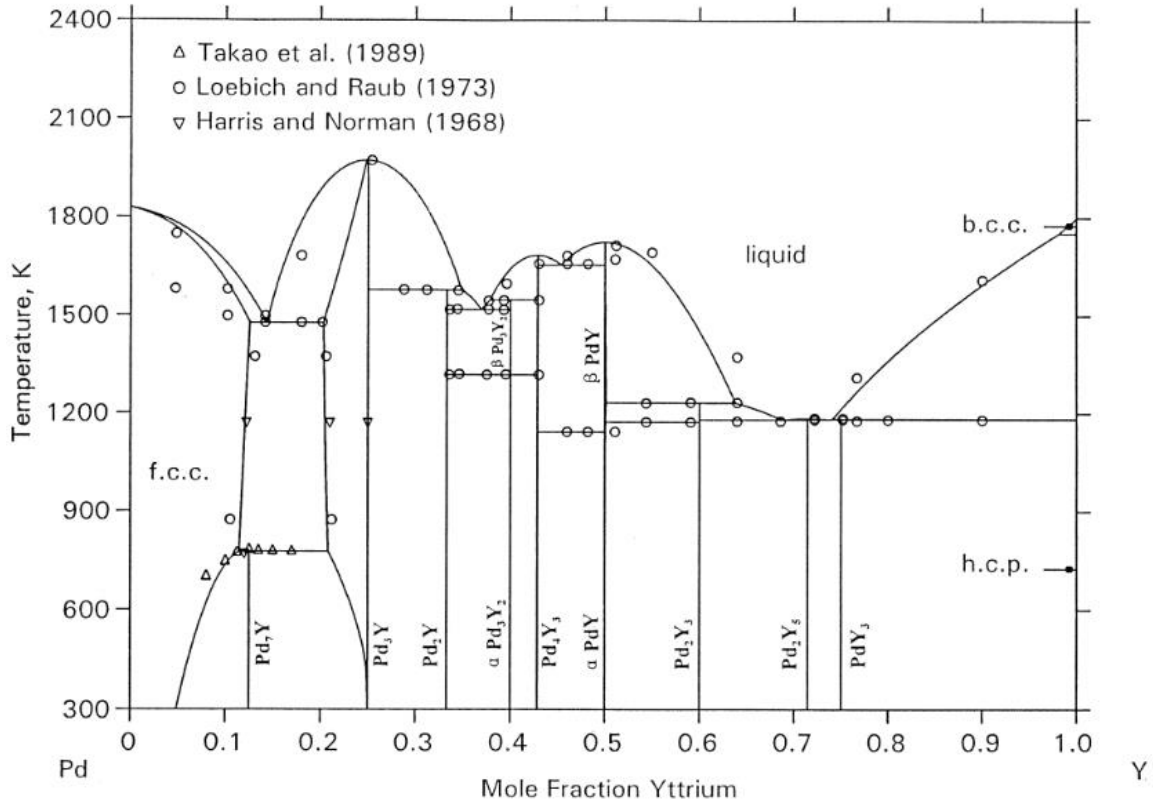


Figure I-6 Diagramme de phase du système Pd-Y [25].

I-6-6 : le système Pd-Eu

Le système Pd-Eu [26] comprend 7 composés intermétalliques (Pd₂Eu₅ , Pd₂Eu₃ , Pd-Eu, Pd₂Eu, Pd₃Eu, Pd₅Eu, Pd₇Eu).

Le composé équiatomique PdEu se caractérise par une seule phase cubique (β) et une décomposition péritectique à la température de 1125 K° (Fig. I-7).

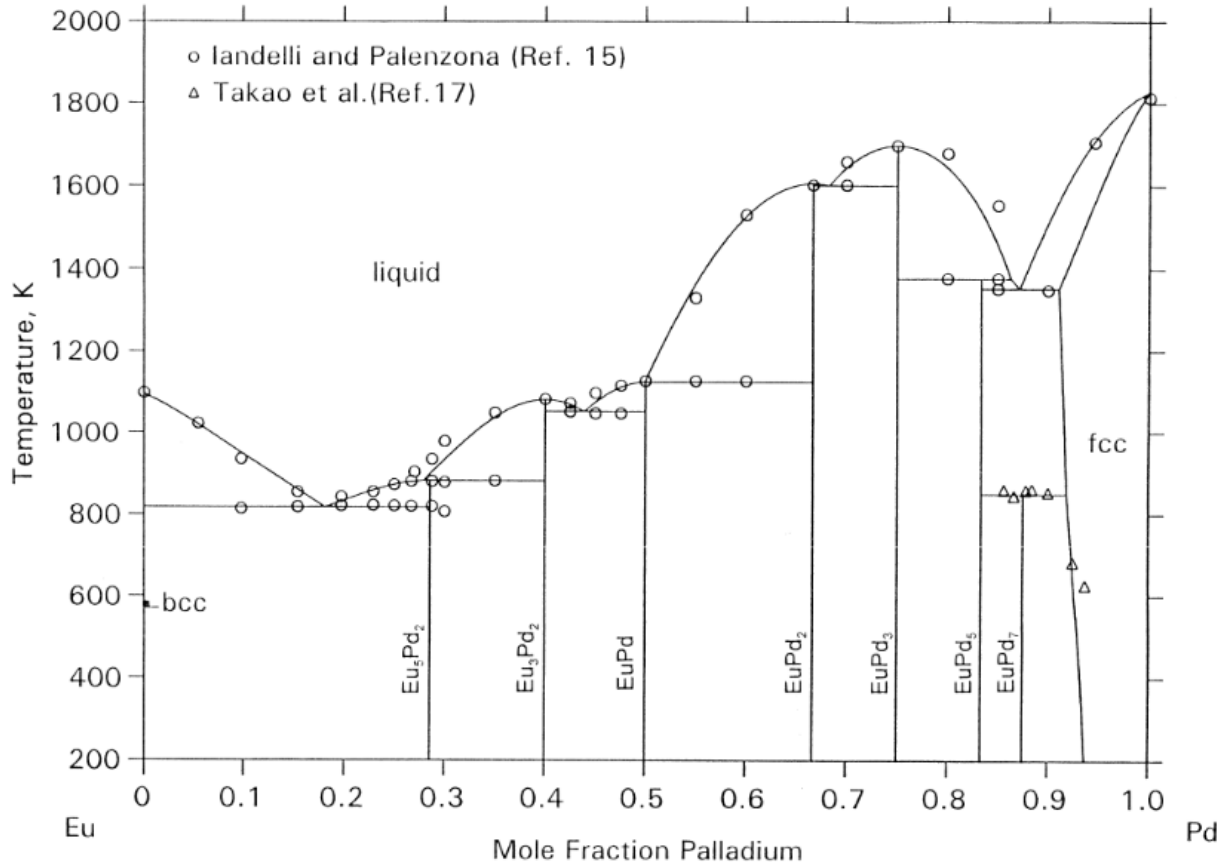


Figure I-7 : Digramme de phase du système Pd-Eu [26].

I-7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents composés étudiés, en décrivant les propriétés de chacun.

Il est à noter que tous les composés équiatomiques AuTR affichent une température de fusion congruente supérieure à celle des autres composés définis dans les systèmes AuTR. De plus, tous les composés équiatomiques AuTR et PdTR subissent une transformation structurale, orthorhombique α vers la structure cubique β . Pour prédire les propriétés physiques de ces composés, il est nécessaire d'utiliser une théorie qui optimise la structure géométrique, permettant ainsi d'obtenir les caractéristiques mécaniques, électroniques, thermiques et vibrationnelles dans leurs phases d'équilibre. Tous ces alliages sont riches en composés définies, on remarque la présence de plus de sept composés dans chaque système MN- TR. On constate en générale une température de fusion très élevée pour ces composés définis ; d'une plage qui varie de 1125°K jusqu'à 1973°K.

Le chapitre suivant abordera les fondements théoriques et les méthodes adoptées dans ce travail.

Références Bibliographiques

- [1] J. A. Christiansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1960) 5525.
- [2] S. A. Dong. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 1988; 7(5/7):161
- [3] Murani, A. P. (1970). Magnetic susceptibility and electrical resistivity of some gold-rare-earth alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(2S), S153.
- [4] Ariafard, A., Hyland, C. J. T., Canty, A. J., Sharma, M., Brookes, N. J., & Yates, B. F. (2010). *Ligand Effects in Bimetallic High Oxidation State Palladium Systems. Inorganic Chemistry*, 49(23), 11249–11253.
- [5] Akimova, O. V., Veligzhanin, A. A., & Svetogorov, R. D. (2020). *Kinetics of the Structure Evolution of Diffusion Membrane Filters of the Pd–Y System after Hydrogenation. Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 14(5), 867–874.
- [6] Mott, B. W. (1968). *Immiscibility in liquid metal systems. Journal of Materials Science*, 3(4), 424–435.
- [7] Hume-rothery, W., & Anderson, E. (1960). *Eutectic compositions and liquid immiscibility in certain binary alloys. Philosophical Magazine*, 5(52), 383–405.
- [8] Hume-Rothery, W. (1968). *The Engel-Brewer theories of metals and alloys. Progress in Materials Science*, 13, 229–265.
- [9] Chao, C. C. (1965). *A STUDY OF CsCl TYPE INTERMEDIATE PHASES INVOLVING RARE EARTH ELEMENTS. Report No. 36 (No. CALT-221-11). California Inst. of Tech., Pasadena. WM Keck Lab. of Engineering Materials.*
- [10] C.C. Chao, H.L. Luo, P. Duwez, CsCl-Type compounds in binary alloy of rare-earth metals with gold and silver, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1971-1973.
- [11] A. Saccone et al. / *Intermetallics* 10 (2002) 903–913
- [12] A. Iandelli, A. Palenzona, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 2, North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1979, p. 1. (Chapter 13).
- [13] K.A. Gschneidner Jr. et al. / *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009) 8_10.
- [14] H.Q. Dong et al. / *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 37 (2012) 87–93
- [15] A. Saccone, D. Maccio, S. Delfino, R. Ferro, *Intermetallics* 10 (9) (2002) 903–913.
- [16] A. Saccone, D. Maccio, S. Delfino, and R. Ferro, *The Phase Diagram of the Terbium-Gold Alloy System, Intermetallics*, 2000, 8(3), p 229-237

- [17] Wang, S.L., Li, J.L., Qiu, L.L. et al. Thermodynamic Assessments of the Au-Tb and Au-Lu Systems. *J. Phase Equilib. Diffus.* **37**, 319–326 (2016)
- [18] G. Creuzet, I.A. Campbell, J. Maga. *Magn. Mater.* **27** (1982) 221e226.
- [19] C.A. Grimes, S.C. Roy, S. Rani, Q. Cai, *Sensors* **11** (2011) 2809e2844.
- [20] A. Saccone, S. Delfino, D. Maccio, R. Ferro, Phase equilibrium investigation of the yttrium-gold system, *J. Chim. Phys.* **94** (1997) 948-957.
- [21] S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metals: a review of 80 binary alloys, *CALPHAD* **29** (2005) 163-211.
- [22] A Saccone , S Delphino, D Maccio ,R Ferro. *j.chim phys* (1937) **94**, 948-957
- [23] Z. Du, H. Yang / *Journal of Alloys and Compounds* **312** (2000) 181 –188
- [24] Z.Du et all./ *Journal of Alloys and Compounds* **297** (2000) 185–191
- [25] Z. Du, Y. He / *Journal of Alloys and Compounds* **327** (2001) 127 –131

CHAPITRE II : METHODE DE CALCUL

II-1 Introduction :

Dans les trois dernières décennies, les méthodes de mécanique quantique fondées sur les premiers principes ont permis de réaliser un succès impressionnant dans l'analyse et la prédiction des structures et des propriétés d'une large gamme de matériaux et d'alliages permettant une compréhension globale de l'origine des propriétés macroscopiques à l'échelle atomique. Comme l'établit la citation bien connue de Dirac [1], au début de ce chapitre. Les facteurs clés de ce succès incluent l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul et l'avancement des approximations et des algorithmes très performants.

Les éléments essentiels de ce succès comprennent la croissance exponentielle de la puissance de calcul ainsi que les progrès réalisés dans les approximations et les algorithmes hautement performants. Tout d'abord, en partant de la mécanique quantique non relativiste élémentaire, on passe en revue pour décrire un système électronique équivalent sans interaction via l'approximation Born-Oppenheimer [2], aborderons ensuite la théorie fonctionnelle de la densité, suivie d'une discussion sur la solution numérique du système électronique sans interaction pour un arrangement périodique des nucléons, incluant les pseudo potentiels, l'ensemble de base des ondes planes et les zones de Brillouin.

II-2 Description des solides par la mécanique quantique :

En mécanique quantique, un solide est un système d'électrons et de noyaux en interaction décrit Par l'Hamiltonien [3] :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i, \mathbf{I}} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I^M \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}
 \end{aligned} \tag{II-1}$$

Les différents termes de cette équation présentent :

L'énergie cinétique des N électrons : $\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2$

L'interaction électrostatique de coulomb répulsive électron-électron : $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$

L'interaction attractive noyaux-électron : $\sum_{i, \mathbf{I}} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$

L'énergie cinétique des M noyaux de masse M_J : $\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I^M \nabla_I^2$

L'interaction électrostatique de coulomb répulsive noyau-noyau : $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|}$.

où \hbar représente la constante de Planck réduite, m_e et M_i les masses des électrons et des ions, Z_i est le numéro atomique du i ième ion, et e désigne la charge électronique.

Lorsqu'il s'agit d'un système très simple, il est possible de trouver des solutions analytiques pour l'équation et des solutions exactes pour un système comportant un nombre réduit d'atomes ou de molécules.

Cependant, il est presque impossible de résoudre l'équation Eq II-1 à plusieurs variables pour un solide contenant environ 10^{24} particules. Cette complexité nous pousse à recourir à des approximations.

II-2-1 Approximation Born Oppenheimer (1927)

En raison de la différence de masse importante entre les électrons et les ions ($m_e \ll M_i$), les électrons réagissent immédiatement aux déplacements des ions. Par conséquent, il est possible de dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux, en se concentrant uniquement sur la dynamique des électrons, tandis que les particules des noyaux demeurent immobiles, ce qu'on appelle approximation de Born-Oppenheimer [2]. De cette façon, l'hamiltonien électronique est simplifié :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) \quad \text{II-2}$$

où $V_{\text{ext}}(r_i) = \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r - r_I|}$, l'interaction électron-noyau est traitée comme potentiel externe des électrons. Même avec cette simplification, il reste extrêmement difficile à obtenir une solution exacte de l'équation II.2, en raison de l'interaction électron-électron : $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$.

Dans le contexte de l'interaction entre électrons, également appelée interaction coulombienne classique, on observe également l'existence d'une énergie d'échange et de corrélation. Cette énergie provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde des électrons. C'est un concept relativement simple d'inclure l'échange dans un calcul d'énergie. Mais le calcul de l'énergie de corrélation peut s'avérer redoutable dans un système complexe. Par conséquent, un traitement supplémentaire est nécessaire pour obtenir un calcul énergétique total et précis pour les solides.

II-2-2 Approximation de Hartree-Fock (1928) :

L'approximation de Hartree-Fock est basée sur le principe du champ auto-cohérent. Elle permet de convertir un système d'électrons en interaction a un système d'électrons indépendants, considérés alors comme des électrons libres évoluant dans un champ auto-cohérent. Ainsi, le mouvement des électrons s'effectue dans le champ généré par l'ensemble des autres électrons, qui influence ce mouvement. L'Hamiltonien (H_e) s'exprime alors sous la forme spécifique :

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = \sum_i H_i \quad \text{II-3}$$

où : H_i l'hamiltonien de l'électron i donné par :

$$H_i = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(\mathbf{r}_i) + U_i \quad \text{II-4}$$

où $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ est la contribution coulombienne dans l'hamiltonien et U_i est l'influence du champs extérieur.

La fonction d'onde d'un système électronique constitué de n électrons peut être exprimée comme le produit de n fonctions d'onde individuelles pour chaque électron ($\psi_e = \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$).

L'énergie totale de ce système est définie comme la somme des énergies de tous les électrons, soit ($E_e = \sum_i E_i$) c'est-à-dire , l'équation de Schrödinger pour un système de n électrons peut être réduite à n équations de Schrödinger pour un seul électron, une notion introduite par Fock en 1930.

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad \text{II--5}$$

alors :
$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i(\vec{R}) \psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{II--6}$$

Il s'agit donc de résoudre l'équation complexe II-6.

C'est grâce aux efforts de Kohn et Hohenberg depuis 1964 qu'on a abouti à une méthode de résolution de cette équation appelé DFT(Density functional theory).

II-3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité [7,8] simplifie l'intégration de l'énergie d'échange et de corrélation dans le calcul de l'énergie totale des matériaux solides. Elle permet de simplifier un système d'électrons fortement interactifs en le transformant en un système d'électrons non interactifs, soumis à un potentiel externe effectif.

Cette théorie s'est révélée particulièrement utile pour l'étude théorique des matériaux, reproduisant avec énorme succès les propriétés de l'état fondamental de divers matériaux.

II-4 La théorie de Hohenberg-Kohn :

Hohenberg et Kohn [7-9] ont démontré l'existence d'une fonctionnelle universelle pour l'électron, dite densité électronique $F[\rho(\vec{r})]$, qui est indépendante du potentiel externe V_{ext} .

La combinaison des énergies cinétiques des électrons et du potentiel d'interaction entre eux montre de manière évidente que la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ dépend uniquement du potentiel externe V_{ext} . Dans leur article de 1964, Hohenberg et Kohn [5-6] ont montré en élaborant des théories qu'à l'inverse, V_{ext} est aussi une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$, comme cela sera brièvement discuté dans ce qui suit.

II-4-1 Premier théorème :

Un matériau est considéré comme un système de n électrons soumis à un potentiel extérieur V_{ext} , son énergie totale est exprimée en fonction de sa densité d'électron $\rho(r)$:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{F}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad \text{II-7}$$

$V_{\text{ext}}\rho(\vec{r})dr$: représente l'interaction noyaux-électrons.

II-4-2 Deuxième théorème :

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est dite universelle, car elle ne varie pas en fonction du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ appliqué au système. Par conséquent, l'expression mathématique caractérisant cette fonctionnelle est formulée par :

$$\mathbf{F}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{T}[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \mathbf{E}_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II--8}$$

Où $\mathbf{T}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}'$ représente l'interaction électrostatique.

Le terme $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange corrélation. La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ reste difficile à déterminer d'une manière exacte. En raison de cela, plusieurs méthodes d'évaluation ont été suggérées pour ce terme.

II-4-3 Troisième théorème :

Un système constitué de n particules peut être caractérisé par une fonctionnelle représentant l'énergie totale. Ce système présente un minimum correspondant à l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ de son état fondamental. La densité $\rho(\vec{r})$ qui permet d'atteindre ce minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$, indépendamment du potentiel extérieur appliqué, correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ du système :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(\vec{r})] \quad \text{II-9}$$

Le terme $\min_{\rho} E[\rho(\vec{r})]$ présente l'énergie de l'état fondamental.

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour tout système comportant (N) électrons. Si cette fonctionnelle est correctement définie, il devient relativement simple d'appliquer le principe vibrationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique à l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Cependant, Hohenberg et Kohn ne fournissent pas la forme exacte de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$.

II-5 Les équations de Kohn-Sham

Le théorème de Hohenberg-Kohn offre une solution exacte au problème à N corps de gaz électronique en interaction. Cependant, il ne montre pas comment obtenir la densité d'électron qui minimise l'énergie totale fonctionnelle. Kohn et Sham [8] ont développé une approche auto-cohérente pour déterminer l'ensemble des fonctions d'onde ψ_i qui minimisent la fonctionnelle de l'énergie totale correspond aux solutions des équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad \text{II-10}$$

Où

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{II-11}$$

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II-12}$$

Où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree qui représente l'interaction coulombienne classique entre les électrons et $V_{XC}(\mathbf{r})$, le potentiel effectif de corrélation et d'échange, obtenu par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

ψ_i est la fonction de l'état électronique i obtenue à partir d'un ensemble de calculs auto-cohérents.

La valeur propre associée à l'état électronique i est désignée par ϵ_i dans l'équation II-10.

Les équations de Kohn-Sham facilitent la description d'un gaz d'électrons en interaction forte a un électron indépendant en potentiel effectif causé par tous les autres électrons. Si le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est décrit exactement la fonction d'onde associée aux états propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham Ψ_i représente effectivement la fonction électronique exacte de l'état fondamental d'un gaz électronique, pour lequel la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est déjà déterminée., l'énergie totale de l'état fondamental peut alors être obtenue par la fonctionnelle Kohn-Sham $E[\rho(\mathbf{r})]$.

II-6 Formes approximatives de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme indiqué précédemment, en principe, la solution des équations de Kohn-Sham fournissent une solution exacte pour l'état fondamental d'un système quantique, à condition que la fonctionnelle d'échange-corrélation soit parfaitement exacte. Cependant, il n'existe aucun moyen d'obtenir une fonctionnelle simple et exacte pour décrire l'énergie d'échange-corrélation pour une densité électronique arbitraire $\rho(\mathbf{r})$. Par conséquent, certaines approximations sont nécessaires pour décrire la fonctionnelle d'échange-corrélation dans les équations Kohn-Sham. Il a été démontré que si la densité électronique diminue suffisamment lentement variant, on a [7-10] :

$$E_{XC}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{n}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad \text{II-13}$$

où ϵ_{XC} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz électronique uniforme de densité ρ .

Kohn et Sham [8] ont appliqué cette approximation en prenant :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \quad \text{II-14}$$

Cela est désigné sous le nom d'approximation de la densité locale (LDA). Donc la LDA constitue une approche locale permettant d'estimer l'énergie d'échange et de corrélation, en négligeant certaines contributions d'inhomogénéités de la densité électronique. Cependant, au cours des dernières décennies, la LDA a reproduit une variété de propriétés physiques dans de nombreux travaux

théoriques réussis. Néanmoins cette approximation ne tient pas compte de l'inhomogénéité du matériau.

En revanche l'approximation de gradient généralisé (GGA) qui est une autre fonctionnalité d'échange de corrélation couramment utilisée dans de nombreuses études de premier principe. La GGA est donc une amélioration de LDA, qui inclut les contributions des électrons proches en ajoutant le gradient de densité électronique $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

$$\mathbf{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(\mathbf{n}(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad \text{II-15}$$

II-6-1 Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale, connue sous le nom de LDA, a été proposée en 1965 par Kohn et Sham [8]. Cette approche repose sur l'idée que la densité électronique peut être considérée comme un gaz d'électrons uniformément local, cela permet de négliger les variations de la densité. Autrement dit, elle repose sur l'hypothèse selon laquelle les termes d'échange et de corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de la densité $\rho(\vec{r})$.

Le terme d'énergie d'échange et de corrélation s'exprime par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{II-16}$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système de N électrons en interaction mutuelle avec une densité uniforme $[\rho(\vec{r})]$. De même, en postulant cette approximation, chaque point \vec{r} du système réel est remplacé par un gaz homogène d'électrons de densité donnée $[\rho(\vec{r})]$.

Le potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation LDA prend alors la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \cdot \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II-17}$$

Plusieurs chercheurs [11-13] ont pu déterminer le terme d'échange corrélation et toute les formes paramétriques de $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ conduisent généralement à des résultats proches.

L'approximation LDA conduit à des résultats de propriétés structurales et élastiques satisfaisantes lorsqu'elle est appliquée aux matériaux de densité fortement uniforme.

II-6-2 Approximation du Gradient Généralisé :

L'amélioration de l'approximation LDA nécessite de prendre en compte le gaz d'électrons dans sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale, ce qui donne lieu à une nouvelle approximation dite la fonctionnelle du gradient généralisé (GGA). Cette approximation tient compte des deux effets : En premier le traitement de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}\rho(\vec{r})$ consiste à prendre en compte non seulement la densité électronique $\rho(\vec{r})$, mais également son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Cette considération conduit à une fonctionnelle d'échange de corrélation d'un gaz d'électrons non uniforme décrit par la formule [14] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int F_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad \text{II-18}$$

avec F_{xc}^{GGA} décrit la fonction d'échange de corrélation qui dépend à la fois de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Il est à noter que plusieurs formes de la fonction sont utilisées notamment celle de Becke [15], Perdew et wang [16], Burke et Ernzerhof [17]. Suite à des calculs abinitio précédents il est noté que l'application de l'approximation GGA conduit à la croissance de la précision des résultats par rapport à l'expérimentale mieux que l'application de LDA.

II-7 Périodicité des réseaux cristallins :

La théorie de la fonctionnelle de densité permet de fournir des formules simples décrivant les interactions intenses au sein du gaz électronique en particules indépendantes. Cependant, dans les matériaux réels, il existe un nombre infini d'électrons dont les fonctions d'onde s'étendent sur un espace infini, ce qui rend les équations de Kohn-Sham toujours impossibles à résoudre. Dans un système périodique, tel que les cristaux. Le nombre infini d'états électroniques peut être encadré grâce l'application du théorème de Bloch à une infinité de points k , tout en considérant un nombre fini d'états électroniques pour chaque point k . avec un nombre fini d'état électronique à chaque k point, ce qui change la notation de ψ_i dans l'équation (II.10) en ψ_{nk} . k représente le vecteur d'onde de la fonction d'onde électronique. et n est l'indice qui distingue les plusieurs états électroniques au même point k . Le maillage vers l'espace k ne réduit pas le nombre d'équations à résoudre, mais il sert de fondement à une simplification ultérieure fondée sur le théorème de Bloch, en ce qui concerne la découpe des ensembles de fonctions d'ondes planes et l'échantillonnage en k .

II-7-1 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch énonce que, dans un système à structure périodique, la fonction d'onde d'une particule, telle qu'un électron dans un solide, peut s'écrire comme le produit de deux parties :

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}U_{nk}(\mathbf{r}), \quad \text{II-19}$$

où Ψ_{nk} est une fonction d'onde associée au vecteur \mathbf{k} , \mathbf{r} représente le vecteur de position, et U est une fonction périodique liée au réseau cristallin avec $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

La partie périodique de la fonction d'onde U peut être développée à l'aide d'un ensemble discret de vecteurs de réseau réciproque $\{\mathbf{G}\}$ ($\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m$, $m = 0,1,2, \dots$) :

$$U_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{II-20}$$

Par combinaison des équations (2.16) et (2.17) on aura :

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad \text{II-21}$$

La substitution de l'équation (II-17) dans l'équation (2-10) donne la représentation en onde plane des équations de Kohn-Sham :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_{nk} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad \text{II-22}$$

En calculant les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice hamiltonienne, dont les éléments matriciels sont donnés par les termes entre parenthèses ci-dessus, on peut obtenir l'énergie et la fonction d'onde de chaque état électronique.

II-8 L'approximation du Pseudopotentiel

En appliquant le théorème de Bloch, On peut représenter la fonction d'onde électronique dans un potentiel externe périodique à l'aide d'un ensemble discret d'ondes planes, la fonction d'onde des électrons de valence varie rapidement dans la région centrale afin de maintenir l'orthogonalité avec la fonction d'onde. Pour déterminer avec précision les oscillations de la fonction d'onde des électrons

de valence, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire, ce qui rend les calculs pour tous les électrons extrêmement longs.

Afin de permettre des calculs précis avec un petit ensemble d'ondes planes, l'approximation pseudopotentiel a été conçue [17-23].

En ce qui concerne les propriétés physiques des matériaux, il est souvent constaté que celles-ci sont largement influencées par les électrons de valence.

L'approximation pseudopotentiel (PS) supprime les orbitales électroniques dans la région centrale et remplace le potentiel ionique fortement attractif et les orbitales centrales par un potentiel beaucoup plus attractif et potentiel effectif plus faible. Ainsi, la fonction d'onde permettra de diminuer la taille de l'ensemble de fonctions d'ondes planes nécessaires afin de garantir que les calculs Pseudopotentiel reproduisent correctement les résultats de l'entièrement relatifs aux électrons. Plusieurs exigences doivent être remplies pendant le processus de construction du pseudopotentiel. La construction du pseudopotentiel commence avec le calcul d'une configuration atomique choisie. L'état électronique Pseudopotentiel devrait avoir la même énergie propre que l'état entièrement électronique. En dehors d'un certain rayon de coupure R_c . Le pseudopotentiel de la fonction d'onde doit être compatible avec celle des électrons, comme le montre la figure (Fig II.1).

Dans les composés, la liaison ou le groupement éloigne les énergies propres des niveaux atomiques, une transférabilité optimale entre divers environnements chimiques doit également être garantie. Cela exige que les dérivées logarithmiques des ondes électroniques et les fonctions d'onde pseudopotentiel ainsi leurs premières dérivées d'énergie s'accordent au-delà des rayons de coupure r_c , afin de minimiser l'erreur due à la liaison ou aux changements de bande.

Dans la partie suivante, on discutera trois schémas pour construire les pseudopotentiels, qui sont les pseudopotentiels conservateurs de normes, les pseudopotentiels ultra-doux [22] et procédé d'ondes plane augmentées par projection [23]. Les trois méthodes ont adapté différentes stratégies pour la construction du pseudopotentiel afin de réduire la taille du base d'onde plane définie dans les calculs des premiers principes et pour préserver une transférabilité optimale.

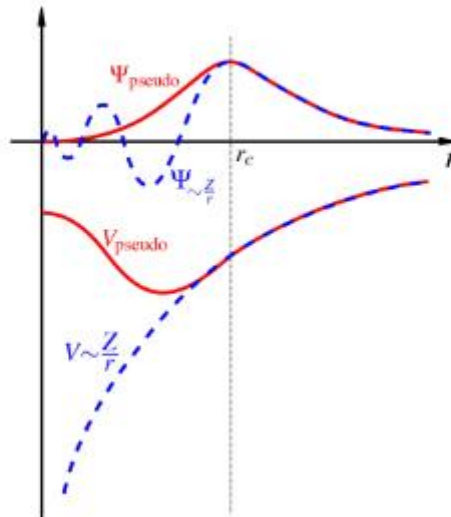


Figure II-1 : Illustration schématique des potentiels entièrement électroniques et pseudo électroniques et leurs fonctions d'onde

II-8-1 Les pseudopotentiels de norme conservée

Hamann & al [23] ont été les premiers à introduire les pseudopotentiels à norme conservée et affinée par *Bachelet, Hamann et Schlüter* en 1982 [24]. Ils ont calculé les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique. En plus d'avoir la même énergie propre et la même fonction d'onde pour

$r > r_c$ que le calcul d'approximation de tout-électrons dans une configuration atomique choisie. La propriété la plus importante du système des pseudopotentiels à normes conservées est que les charges totales des fonctions d'onde Pseudopotentiel et le calcul tout- électrons est la même :

$$\phi^v(\vec{r}) = \phi^v(\vec{r}_c) \text{ pour } r > r_c \quad \text{II-023}$$

Cette propriété, garantit que le potentiel électrostatique en dehors de la région centrale est le même pour le Pseudopotentiels et les calculs à tout-électrons. Une autre condition est abordée c'est que la diffusion d'une configuration atomique est conservée en imposant la continuité des dérivées des valeurs de l'énergie \mathcal{E}^r sur toute la sphère de rayon r_c .

II-8-2 Ultrasoft potentiel

Vanderbilt [22-25] a développé la méthode du pseudopotentiel ultra-soft, dans laquelle la norme conservant la contrainte est libérée et un seuil beaucoup plus grand, généralement près de la moitié de la distance entre les plus proches voisins, est autorisée sans nuire à la transférabilité.

La méthode du pseudopotentiel ultra-soft ne remplace pas seulement la méthode du potentiel ionique fort et orbitales centrales avec un potentiel effectif plus faible, mais aussi un changement de l'équation de Kohn-Sham Eq. (II-5). Dans la méthode des pseudopotentiels ultrasoft, les pseudopotentiels des états électroniques $|\widetilde{\Psi}_{nk}\rangle$ sont obtenus en résolvant l'équation de Heisenberg représentée par l'équation Eq (II-21):

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V}_{Loc}^{ion} + \mathbf{V}_{NL}^{ion} + \mathbf{V}_H[\mathbf{n}_v] + \mathbf{V}_{XC}[\mathbf{n}_v + \mathbf{n}_c] - \mathbf{S}\epsilon_{nk})|\widetilde{\Psi}_{nk}\rangle = \mathbf{0} \quad \text{II--24}$$

où T est l'opérateur d'énergie cinétique $-\frac{1}{2}\nabla^2$, V_{Loc}^{ion} est un potentiel local convenablement choisi indépendant du moment cinétique l et correspondant au potentiel ionique réel au-delà d'un rayon de coupure r_c , V_H est la fonctionnelle de densité d'énergie de Hartree.

V_{XC} est la fonctionnelle de densité d'échange-corrélation et $n_{v(c)}$ est la densité de charge des électrons de valence.

V_{NL}^{ion} et S sont deux opérateurs qui dépendent du moment angulaire l_m . Dans le cas des ondes planes augmentées (PAW).

II-8-3 Les Pseudopotentiel PAW :

La troisième méthode des pseudopotentiels est la projection d'onde augmentée (Projector Augmented Wave PAW) développée par Bloch [26].

Les fonctions d'onde électroniques de valence, qui sont physiquement pertinentes, oscillent rapidement

dans la région centrale et rendent l'expansion des ondes planes difficile dans les calculs des premiers principes. Dans la méthode PAW, les fonctions d'onde tout-électrons physiquement pertinentes sont transformées à partir de fonctions d'onde PS pratiques en termes de $|\widetilde{\Psi}\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\widetilde{\Psi}\rangle \quad \text{II-25}$$

où \mathcal{T} est un opérateur linéaire.

On considère \mathcal{T} comme transformation égale à la somme de l'identité et l'ensemble des opérateurs de transformation local \mathcal{T}_R centré à l'atome R tel que :

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_R \mathcal{T}_R \quad \text{II-26}$$

L'opérateur local \mathcal{T}_R est donc définie comme transformation du pseudo-potential d'onde partiel $|\tilde{\phi}_i\rangle$ vers l'onde partiel à tout-électron $|\phi_i\rangle$:

$$|\phi_i\rangle = (\mathbf{1} + \mathcal{T}) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad \text{II-27}$$

II-9 Base d'ensemble des ondes planes de Coupure

La taille de la matrice hamiltonienne démontrée dans l'équation Eq II-19 est déterminée par le nombre de vecteurs du réseau réciproques $\{G\}$. En principe, Un nombre infini de vecteurs $\{G\}$ est requis pour représenter la fonction d'onde électronique, ce qui implique que la taille de la matrice hamiltonienne est également infinie. Dans le théorème de Bloch, la fonction d'onde électronique est exprimée à l'aide d'un ensemble de bases d'ondes planes de la forme $e^{i(k+G)}$. En fait, seuls les vecteurs d'ondes avec une petite énergie cinétique $\frac{\hbar}{4m_e} [K + G]^2$ ont de grands coefficients $C_{i,k+G}$. Donc, nous pouvons tronquer la base de l'onde plane et inclure uniquement le vecteur d'onde dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie de coupure. Par cette approximation, la dimension de la matrice hamiltonienne est rendue finie et l'équation Eq II-19 est soluble. L'énergie de coupure doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale calculée atteigne une convergence.

II-10 Le code de calcul VASP :

Plusieurs codes de simulation numérique fondés sur la théorie fonctionnelle de densité, sont utilisés parmi eux le code de VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [27-30] qui est un programme informatique dédié à la modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il permet d'effectuer des calculs sur la structure électronique et la dynamique moléculaire en se fondant sur les premiers principes de la mécanique quantique.

Le VASP propose une approche approximative pour résoudre l'équation de Schrödinger dans des systèmes à plusieurs corps, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers la résolution des équations de Kohn-Sham, ou l'approximation de Hartree-Fock.

(HF). Dans le code VASP, les grandeurs centrales, comme les orbitales à un électron, la densité de charge électronique ainsi que le potentiel local, sont formulées en utilisant des bases d'ondes planes. Les

interactions entre les électrons et les ions sont modélisées à l'aide de pseudo-potentiels qui respectent les normes conservées ou ultra-soft, ou par la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW).

Pour évaluer numériquement les intégrales concernant les états occupés à chaque point, le calcul s'effectue à l'aide d'une grille de points k de taille finie. Dans le logiciel VASP, cette grille de points k est automatiquement générée grâce à la méthode de Monkhorst et Pack [20]. Le code VASP utilise des algorithmes de type gradient conjugué pour effectuer la relaxation des structures. Pour ce faire, il requiert plusieurs fichiers d'entrée, qui doivent respecter des noms et des formats spécifiques (voir Figure II-2). De plus, ces fichiers doivent être placés dans le répertoire d'exécution du code.

II-10-1 Les fichiers d'entrée et sortie du calcul VASP :

Le code de calcul VASP requiert des fichiers d'entrée et de sortie spécifiques pour fonctionner avec un nom et un format imposé. Tous les fichiers doivent être placés dans le répertoire d'exécution du code. Au cours de l'exécution du calcul, plusieurs fichiers de sortie sont générés et sont également dans ce même répertoire.

Certains fichiers n'apparaissent que sous certaines conditions de calcul spécifiques. La figure II-2 présente un schéma général des fichiers d'entrée ainsi que les principaux fichiers de sortie :

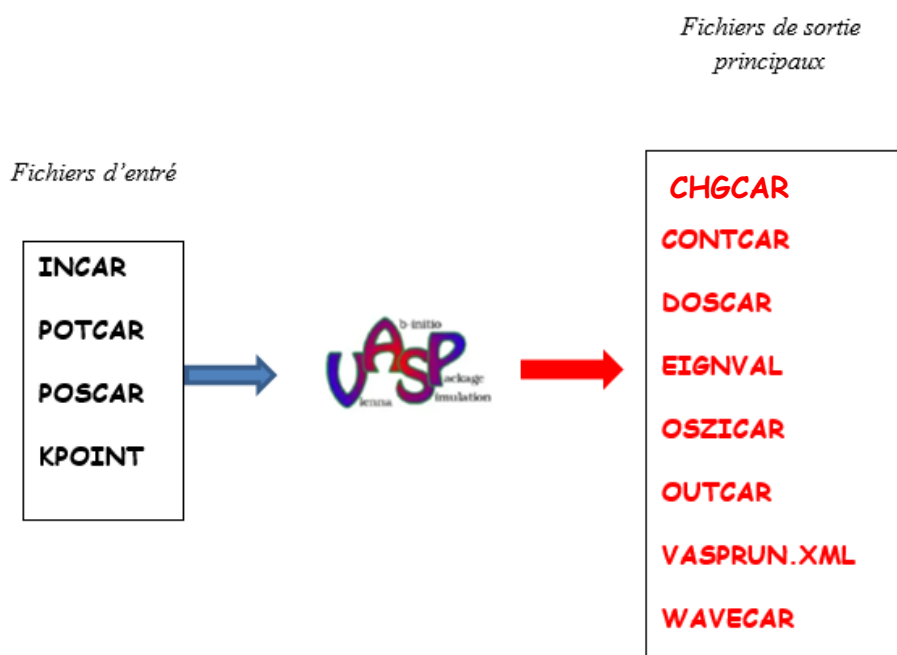


Figure II-2 : Schéma illustrant les fichiers d'entrée et les principaux fichiers de sortie du code VASP.

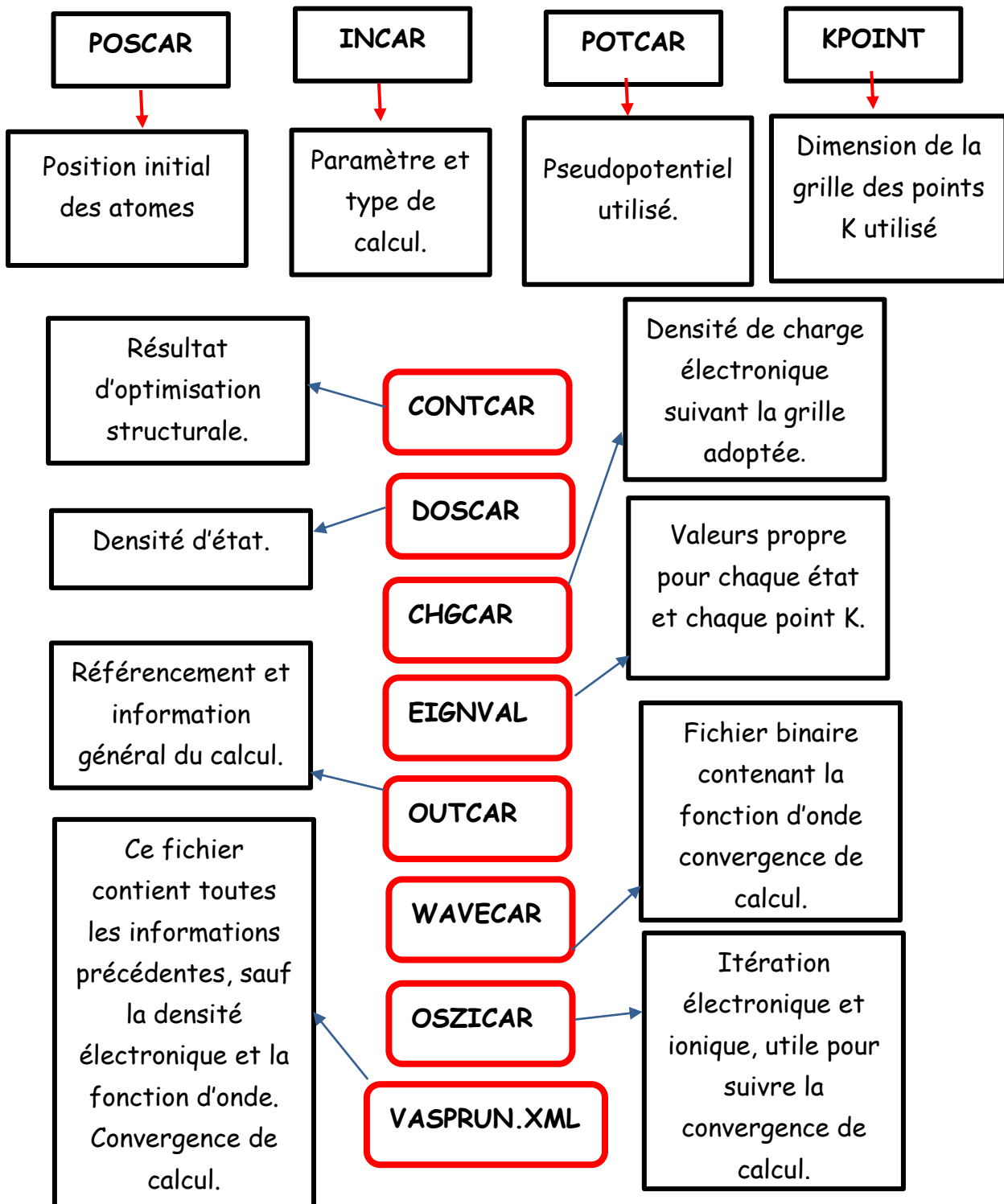


Figure II-3 : Schéma explicatif des fichiers d'entrée et des principaux fichiers de sortie pour un calcul VASP.

II-11 Conclusion

Effectivement, la modélisation informatique s'est révélée être un outil indispensable dans de nombreux domaines scientifiques et industriels. En offrant la possibilité de reproduire des phénomènes complexes à l'aide de simulations numériques. Elle permet de mieux comprendre, prévoir et contrôler des systèmes qui seraient autrement difficiles, voire impossibles, à analyser directement.

Dans les secteurs industriels, par exemple, la modélisation est utilisée pour optimiser des processus de fabrication, simuler le comportement de matériaux sous diverses conditions ou encore prédire la performance de nouveaux produits avant leur mise en production. Cette approche est non seulement plus rapide et moins coûteuse que les tests physiques, mais elle peut aussi permettre d'explorer une plus grande variété de scénarios et d'identifier des solutions plus innovantes.

Du point de vue académique, la modélisation informatique permet de tester des hypothèses théoriques, d'explorer des phénomènes physiques ou biologiques dans des contextes variés, ou encore de simuler des systèmes complexes comme les réseaux de neurones, les dynamiques de population ou les systèmes économiques.

En résumé, la modélisation informatique est devenue un pilier fondamental dans l'avancement de la science et de la technologie. Grâce à sa flexibilité et à son pouvoir prédictif, elle transforme des données brutes en informations actionnables, accélérant ainsi l'innovation tout en minimisant les coûts et les risques associés aux approches expérimentales traditionnelles.

Dans notre cas nous avons utilisé le logiciel VASP afin de déterminer les propriétés thermodynamiques d'alliages de métaux nobles et terres rares qui permettent d'aboutir aux diagrammes de phase qui constituent des feuilles de routes pour les industrielles et les technologues lors de toute élaboration ou innovation de nouveaux matériaux.

Références bibliographiques:

- [1] P.A.M.Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford University Press, Forth edition 1958
- [2] Max Born; J. Robert Oppenheimer, On the Quantum Theory of Molecules (1927).
- [3] Schrödinger, E., Phys. Rev., 1926. **1049-1070**
- [4] Fock, V., Z. Phys, 1930. **62. 795.**
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Physical Review, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” Physical Review, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964. **864, 136.**
- [8] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965. **140(4A):** p. A1133.
- [9] Broyden, C.G., Math. Comp, 1965. **19 , 577**
- [10] Giannozzi, P., Lecture Notes per il Corso di StrutturadellaMateria, «Density Functional Theory For Electronic Structure Calculations» Università di Pisa, Italy. 2005.
- [11] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [13] J. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [14] J. P. Perdew et K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57, 309 (1996).
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [16] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [18] J. C. Phillips, “Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential,” Phys. Rev., vol. 112, pp. 685–695, Nov 1958.
- [19] V. Heine, “The pseudopotential concept,” Solid state physics, vol. 24, pp. 1–36, 1970.
- [20] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” Phys. Rev. Lett., vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.
- [21] M. T. Yin and M. L. Cohen, “Theory of ab initio pseudopotential calculations,” Phys. Rev. B, vol. 25, pp. 7403–7412, Jun 1982.
-
- [22] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” Phys. Rev. B, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [23] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).

- [24] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, Pseudopotentials that work: From H to Pu.. *Physical Review B*, 26(8), 4199. (1982).
- [25] O. Dieguez and D. Vanderbilt, “First-principles modeling of strain in perovskite ferroelectric thin films,” *Phase Transitions*, vol. 81, no. 7-8, pp. 607–622, 2008.
- [26] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [27] Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. *Physical Review B*, 1999. **59**(3): p. 1758.
- [28] Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. *Computational materials science*, 1996. **6**(1): p. 15-50.
- [29] Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. *Physical Review B*, 1996. **54**(16): p. 11169.
-
- [30] Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. *Physical Review B*, 1993. **47**(1): p. 558
-

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III-1 Introduction

Tous les résultats relatifs aux matériaux visés par notre étude et fournis par nos calculs ab initio sont présentés et analysés dans ce chapitre. Les paramètres de réseau, les propriétés vibrationnelles, les caractéristiques structurales, les densités d'états (DOS), les structures des bandes électroniques, ainsi que les propriétés thermodynamiques sont calculées et comparées aux résultats expérimentaux disponibles. Cette comparaison permet une meilleure précision des calculs de l'état fondamental par rapport aux expériences. Les grandeurs essentielles dans ce cas sont l'énergie totale et les paramètres structuraux de la phase stable.

À partir des deux structures stables orthorhombiques Cmcm de groupe d'espace N°63 et cubiques CsCl, de groupe d'espace N°221, les enthalpies de formation des composés des six systèmes sont calculées pour confirmer l'existence d'une transformation allotropique dans chaque composé.

La stabilité mécanique est examinée en calculant les différentes constantes élastiques. De plus, les phonons et les fréquences des modes de vibration seront analysés aux différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

III-2 Détail de calcul

Le logiciel utilisé pour les calculs tout au long de cette étude est le VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1-5], qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Lors de la réalisation nos calculs, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA) conformément au schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6,7], qui est reconnu pour sa précision, flexibilité et son efficacité surtout dans le cas des composés métalliques comparés aux autres approximations [6].

Nous avons recouru à la méthode des ondes planes augmentées (PAW) [8,9], avec une énergie d'onde plane allant jusqu'à 500 eV [10]; pour étudier l'interaction électron-ion. Cette énergie de coupure s'est révélée particulièrement appropriée pour analyser les propriétés structurales, élastiques, électroniques et vibrationnelles. Le maillage du Kpoint de 17 x 17 x 17 a été utilisé pour la structure orthorhombique. Dans ce travail, nous avons obtenu ces valeurs à la suite d'études de convergence concernant les éléments purs constituant nos matériaux. Grâce à ces valeurs d'énergie de coupure (Ecut-off), nous avons pu déterminer des différences d'énergies convergées. Cela nous a aidé à générer les courbes de dispersion des phonons, ainsi que celles de l'entropie (S), la capacité calorifique (C_V) et de l'énergie libre, tout en calculant les matrices dynamiques [11].

III-3 Propriétés structurales des alliages MN-TR :

(MN=Au-Pd) & (TR= Tb, Ho, Y, Gd et Eu) :

Notre recherche bibliographique a montré que les composés binaires équiatomiques MN-TR à étudier sont cristallisés dans la phase orthorhombique. La stabilité de cette phase a été bien vérifiée en calculant son énergie à l'état fondamental. La phase d'équilibre est décrite par les positions atomiques présentées sur le tableau III-1. Ainsi, la maille conventionnelle de la structure orthorhombique Cmc₂m de groupe d'espace N°63 est illustrée sur la Figure III-1 moyennant le programme Vesta [12]. On note également que la maille conventionnelle contient huit atomes :

- Quatre atomes d'élément métal noble sur les sites wyckoff 4c.
- Quatre atomes d'élément terre rare sur les sites wyckoff 4c.

Tableau III-1 : Le groupe d'espace cristallin pour chaque matériau ainsi que les positions Wyckoff des atomes de chaque matériau.

Wyckoff	Élément	x	Y	z
4c	TR(Tb)	0	0.638062	3/4
4c	MN(Au)	0	0.911717	3/4

Wyckoff	Élément	x	Y	z
4c	TR(Gd)	0	0.137985	1/4
4c	MN(Pd)	0	0.414373	1/4

III-4 Enthalpie de formation :

Les enthalpies de formation des composés étudiés sont déterminées à l'aide de l'équation :

$$\Delta H_{\text{for}} = E_{\text{AB}} - \frac{1}{2} [E_0(\text{A}) + E_0(\text{B})] \quad \text{III-28}$$

où $E_0(\text{A})$ et $E_0(\text{B})$ sont les énergies de l'état fondamental des éléments purs A et B et E_{AB} l'énergie totale du composé équiatomique AB.

Les résultats de calcul sont comparés avec les diverses valeurs expérimentales disponibles.

Les valeurs négatives des enthalpies de formation sont en accord satisfaisant avec l'expérimentale et elles indiquent que tous les composés étudiés sont stables et synthétisables.

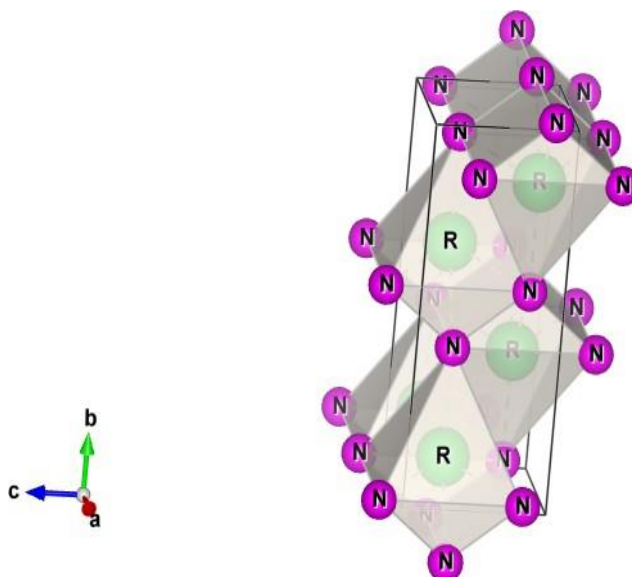


Figure III-4 : Structure Cristalline de la phase orthorhombique Cmc21 des composés étudiés MN-TR : MN= Au, Pd & TR=Eu, Gd, Ho, Tb et Y (effectué par VESTA [12]).

L'énergie totale en fonction du volume pour tous les composés de terres rares dans leur orthorhombique structure est stable, la structure est déterminée en minimisant les forces internes pour optimiser les paramètres indépendants.

Nous avons déterminé les valeurs d'énergie d'équilibre par unité de formule pour les six composés en appliquant la méthode de Murnaghan, qui est une équation d'état (EOS) [22]. Ces énergies pour la phase orthorhombique ont été utilisées pour calculer leurs enthalpies de formation à la composition équiatomique. Les résultats sont présentés dans la figure III-2 et comparés aux données expérimentales disponibles [13-21].

Le tableau III-2 affiche les paramètres du réseau, ainsi que le module de compression B et sa dérivée B' pour tous les composés étudiés. Ces valeurs sont comparées à la fois aux données expérimentales disponibles et aux données de référence.

Notons que, les valeurs obtenues concordent étroitement avec les résultats expérimentaux rapportés [23-26], [12], [18] et [21], généralement avec une différence ne dépassant pas 1,0 %.

En observant les valeurs du module de masse B, il devient évident que tous les composés étudiés présentent des valeurs élevées, signalant un degré élevé de rigidité. En outre, les valeurs de B' supérieures à 4 suggèrent que ces composés sont sensibles à la pression.

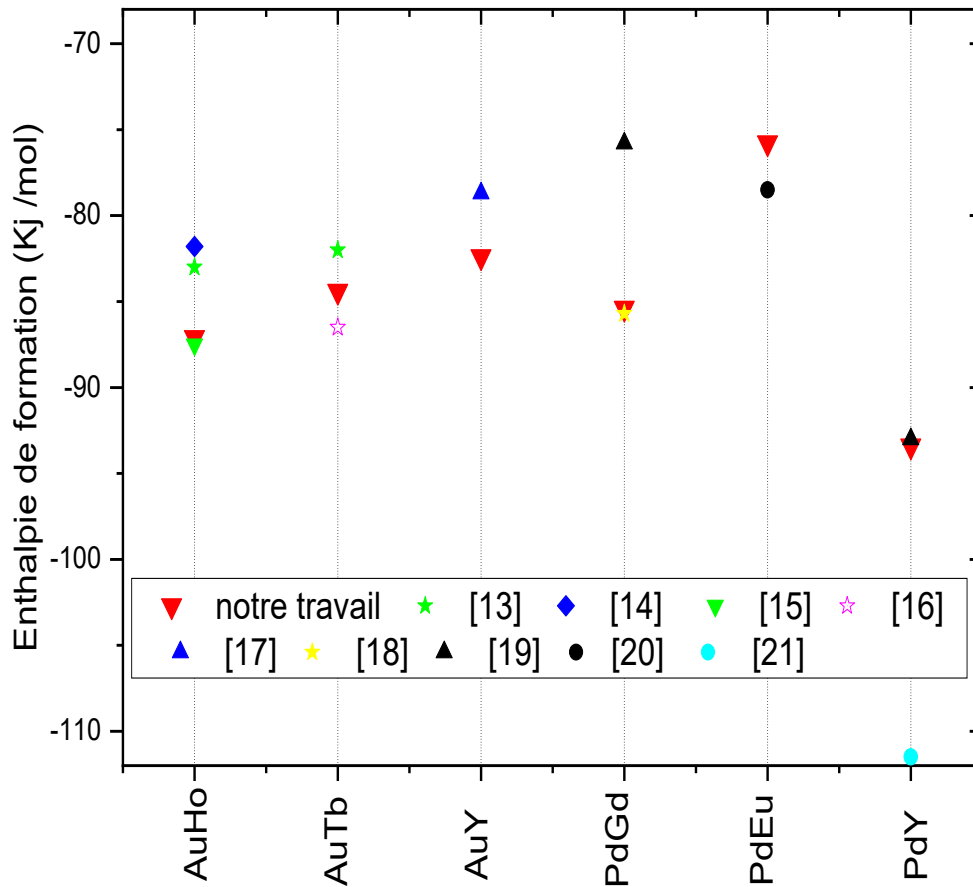


Figure III-5 : Enthalpie de formation des composés définis équiatomiques à base TR-MN.

III.5 Propriétés élastiques et mécaniques

Pour de petites déformations, la loi de Hooke s'applique et l'énergie élastique (E) peut être approximée par une fonction quadratique des composants de la déformation [27] :

$$E \propto V_0 \sum_{i,j=1}^6 \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j \quad \text{III-29}$$

où C_{ij} sont les constantes élastiques, V_0 est le volume d'équilibre de la cellule unité, et e_i, e_j sont les composants du tenseur de déformation qui peuvent être reliés au tenseur de déformation (D) par :

$$\epsilon = \mathbf{D} - \mathbf{I} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2e_1 & e_6 & e_5 \\ e_6 & 2e_1 & e_4 \\ e_5 & e_4 & 2e_3 \end{pmatrix} \quad \text{III-30}$$

Dans la notation standard de la théorie de l'élasticité, (I) désigne la matrice identité.

**Tableau III -2 : Propriétés Structurales des composés
(Au-TR) et (Pd-TR) dans la phase orthorhombique**

Composé	group d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B(GPa)	B'
AuHo	Cmcm (63)	3.695	10.865	4.608	83.89	4.148
		3.680 a	10.835	4.590		
AuTb	Cmcm (63)	3.737	10.92	4.63	81.46	4.08
		3.730 b,	10.90	4.62		
		3.746 c,	10.89	4.633		
AuY	Cmcm (63)	3.739	10.996	4.633	83.34	5.00
		3.737d	10.991	4.652		
PdEu	Cmcm(63)	4.115	11.139	4.475	82.46	4.52
		4.097e	11.121	4.447		
		4.092f	11.075	4.450		
PdGd	Cmcm (63)	3.737	10.554	4.550	83.76	4.14
		3.735g	10.555	4.5338		
PdY	Cmcm (63)	3.735	10.529	4.525	86.50	4.19
		3.733d	10.522	4.5528		

a [21], b [23], c [24], d [25], e [26], f [13] et g [18].

III.5.1 Propriétés élastiques

Dans le cas de la structure orthorhombique, il existe neuf constants élastiques indépendants du second ordre : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} . Le calcul de ces constantes élastiques est crucial pour confirmer la stabilité mécanique des composés étudiés. Malheureusement, il n'existe aucune valeur théorique ou expérimentale disponible à des fins de comparaison. Les propriétés élastiques que nous avons obtenues dans cette étude constituent une référence précieuse pour les recherches futures. Tous les critères de stabilité doivent être vérifiés [28-30]:

$$C_{44} > 0, C_{55} > 0 \text{ and } C_{66} > 0 \quad \text{III-31}$$

$$2C_{12}C_{13}C_{33} + C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \quad \text{III-32}$$

$$C_{11} > 0, C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0 \quad \text{III-33}$$

Le tableau III-2 présente nos résultats de calcul qui respectent les critères de stabilité décrits ci-dessus, affirmant la stabilité mécanique des composés RN étudiés. En outre, les valeurs du module de compressibilité (B) dérivées des constants élastiques prédites pour les six structures orthorhombiques sont en bonne concordance avec celles obtenues par minimisation de l'énergie. Ces résultats confirment l'exactitude et la fiabilité de la méthode de calcul utilisée pour prédire diverses propriétés.

Tableau III-3 : Résultats des constantes élastiques C_{ij} (en GPa) ainsi que le module de compression B (en GPa) pour les composés Au-TR :TR = Ho, Tb & Y et Pd-TR :TR = Eu, Gd & Y .

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B
AuHo	113.1	63.8	77.0	157.9	83.9	152.1	38.8	35.5	14.8	94.95
AuTb	116.7	67.8	79.6	16.4	79.4	144.9	37.8	56.0	14.6	96.13
AuY	99.5	57.8	68.3	132.9	74.5	129.5	32.3	44.6	10.3	83.3
PdEu	75.2	46.3	61.0	75.2	69.9	88.3	34.7	17.3	18.7	62.68
PdGd	115.2	64.3	79.5	148.6	81.5	134.7	40.5	45.6	31.6	93.41
PdY	102.5	58.8	75.7	142.1	186.0	133.3	39.6	39.2	30.8	88.68

Tableau III-4 : Résultats du calcul de module du Young (GPa), module du cisaillement (GPa), module de Poisson et le rapport B/G pour Au-TR: TR = Ho, Tb, Y et Pd-TR :TR = Eu, Gd et Y.

	AuHo	AuTb	AuY	PdEu	PdGd	PdY
G	31.54	31.4	25.05	15.17	33.98	31.23
E	85.19	84.96	68.31	42.12	90.92	83.84
B/G	3.01	3.063	3.32	4.13	2.74	2.83
σ	0.35	0.35	0.36	0.39	0.34	0.34

III.5.2 Constantes élastiques poly cristallines.

Les propriétés polycristallines obtenues grâce à l'approximation de Voigt [31] telles que le module de cisaillement G, le module de compression B, le module d'Young E, le rapport de ductilité B/G et le coefficient de Poisson σ pour Au-TR (TR = Ho, Tb et Y) et Pd-TR (TR = Eu, Gd, Y) sont détaillées dans le tableau III-4. Elles sont dérivées des constants élastiques des monocristaux en utilisant cette approximation de Voigt [31].

Constantes élastiques C_{ij} et module de compression B (en GPa) illustrée sur le tableau III-3

Les formules donnant (module cisaillement de Voigt)

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad \text{III-34}$$

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad \text{III-35}$$

Shear modulus (G_R) et Reuss bulk (B_R) sont donne par [32]:

$$G_R = 15 \{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(2C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) + 1/C_{55}) + 1/C_{66}]\}^{-1}, \quad \text{III-36}$$

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13} + C_{23}(2C_{13} - C_{23})))]^{-1} \quad \text{III-37}$$

où Δ est exprimé par:

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2). \quad \text{III-38}$$

Les modules de cisaillement (G) et de compressibilité effective (B) représentent les moyennes arithmétiques des valeurs de Voigt et de Reuss, comme l'a précisé Hill et al. [33].

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{III-39}$$

le module de Young (B) et le coefficient de Poisson (ν) sont donnés par :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{III-40}$$

et

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III-41}$$

À température et pression nulles absolues, les propriétés des composés TR-MN, telles que le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le rapport B/G , sont calculées à l'aide des relations mentionnées ci-dessus pour la structure orthorhombique. Les résultats sont présentés sur le tableau III-3. De plus, la valeur du module de compressibilité est presque deux fois supérieure à celle de la structure cubique.

III.6 Propriétés électroniques

Dans cette section, nous avons examiné les structures de bandes électroniques ainsi que les densités d'états totales et partielles des différents matériaux. Chaque zone de Brillouin présentée ici est

construite selon le schéma recommandé pour le réseau cristallin correspondant, les diagrammes des structures de bandes comportent 12 points de haute symétrie.

Les calculs de la structure de bande ont été réalisés avec un maillage k de $7 \times 7 \times 7$.

Les zones Brillouin ont été échantillonnées par un 15 15 15 Monkhorst et Pack grille12 pour les optimisations de structure. L'énergie de coupure employé est 500 eV pour le code VASP. Pour optimiser les paramètres du réseau, la méthode du gradient conjugué a été utilisée lors de l'utilisation du code VASP.

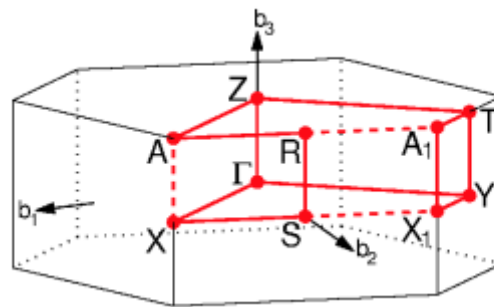


Figure III-6 : Points de haute symétrie de la première zone de Brillouin dans la phase orthorhombique [34].

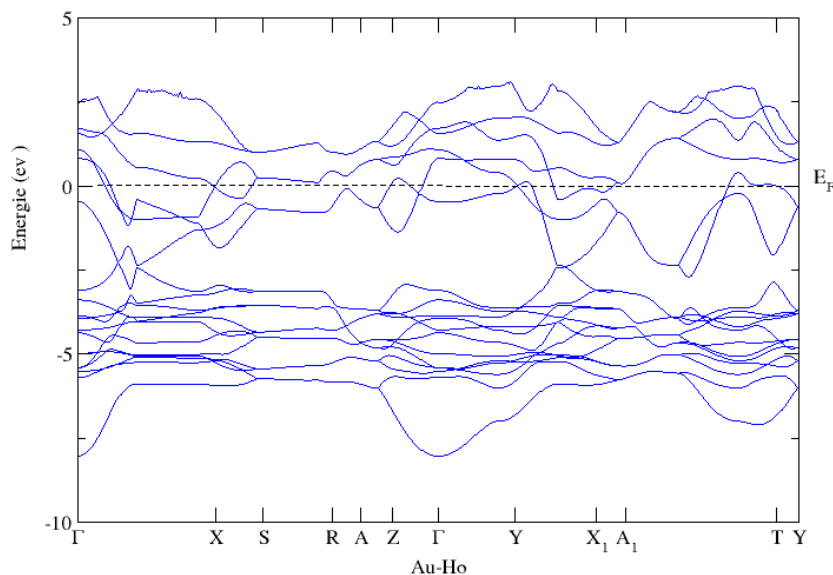


Figure III-7: Structures de bandes électroniques du composé Au-Ho.

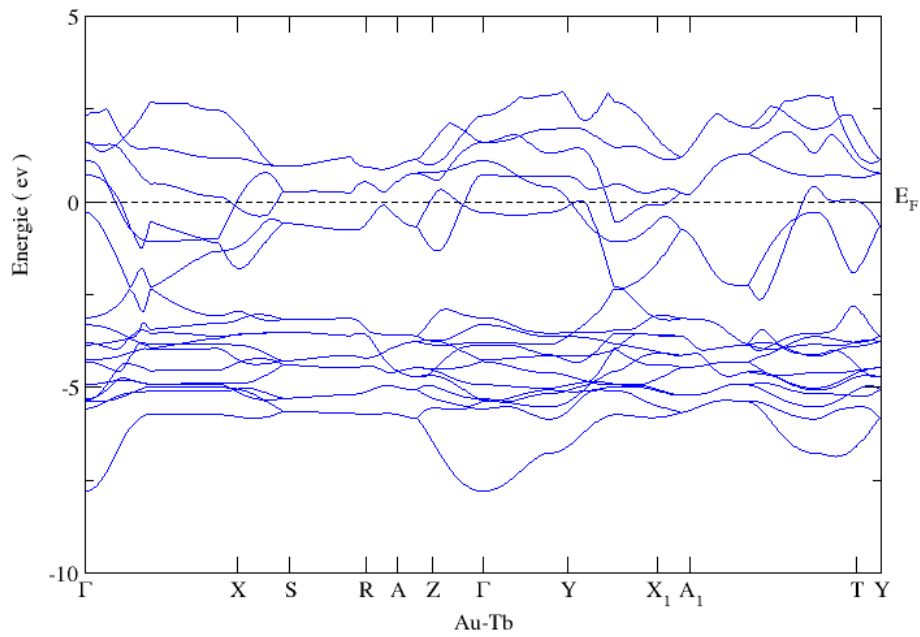


Figure III-8: Structures de bandes électroniques du composé Au-Tb.

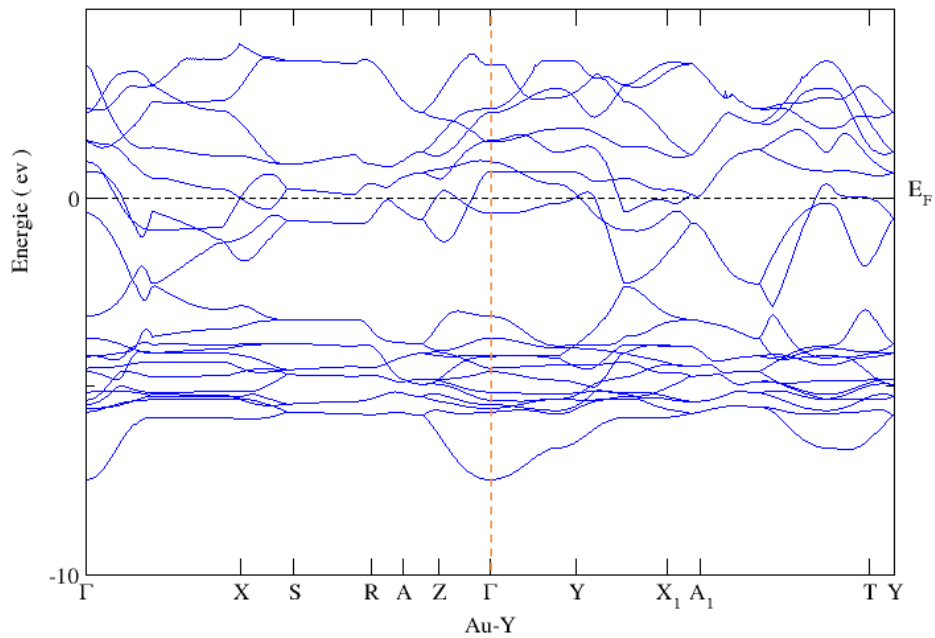


Figure III-9: Structures de bandes électroniques du composé Au-Y

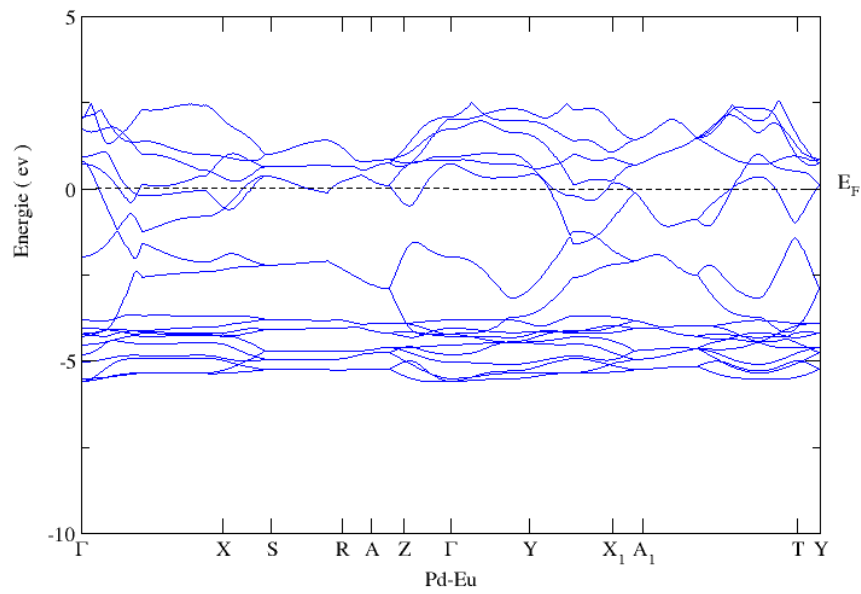


Figure III-10: Structures de bandes électroniques du composé Pd-Eu.

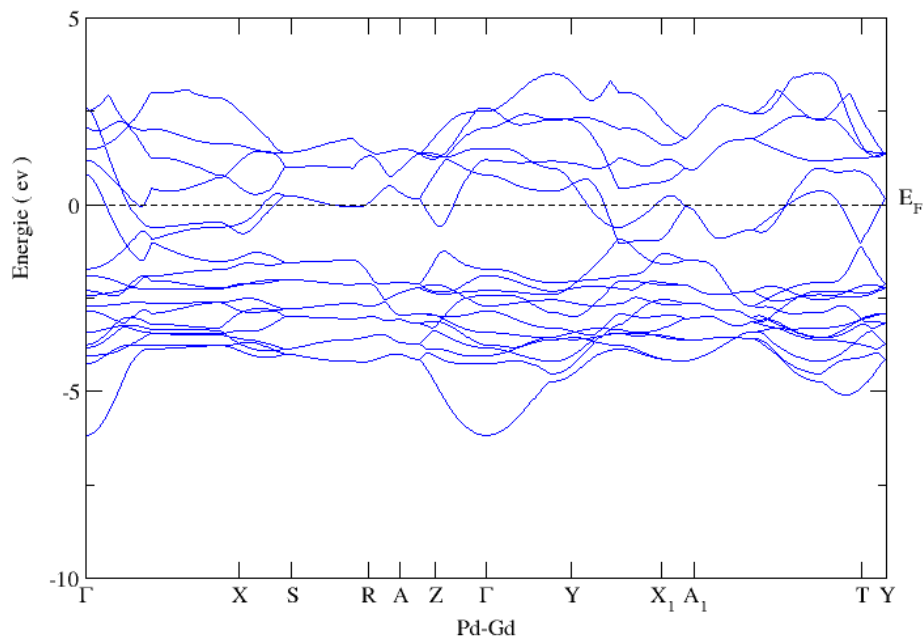


Figure III-11: Structures de bandes électroniques du composé Pd-Gd.

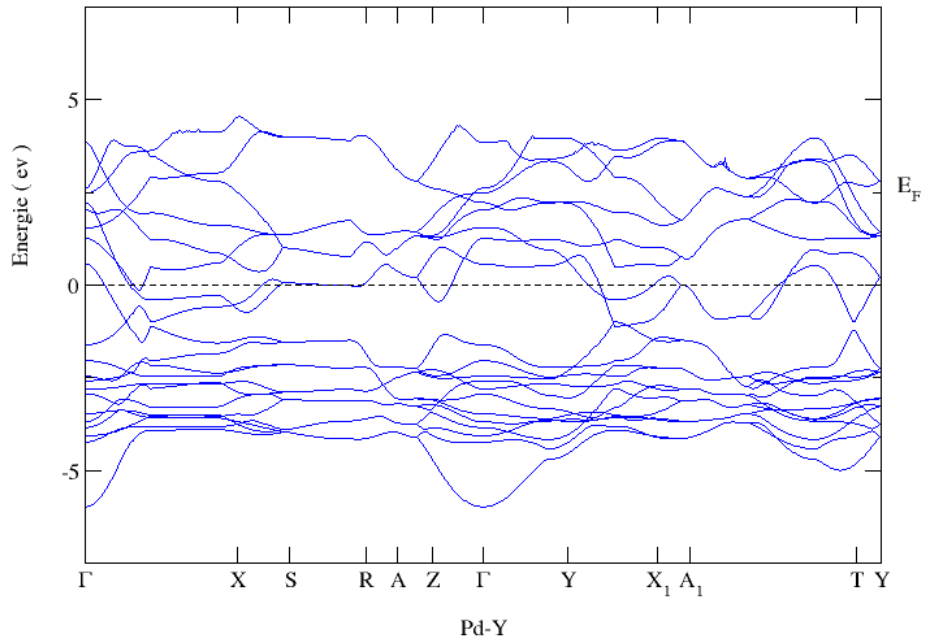
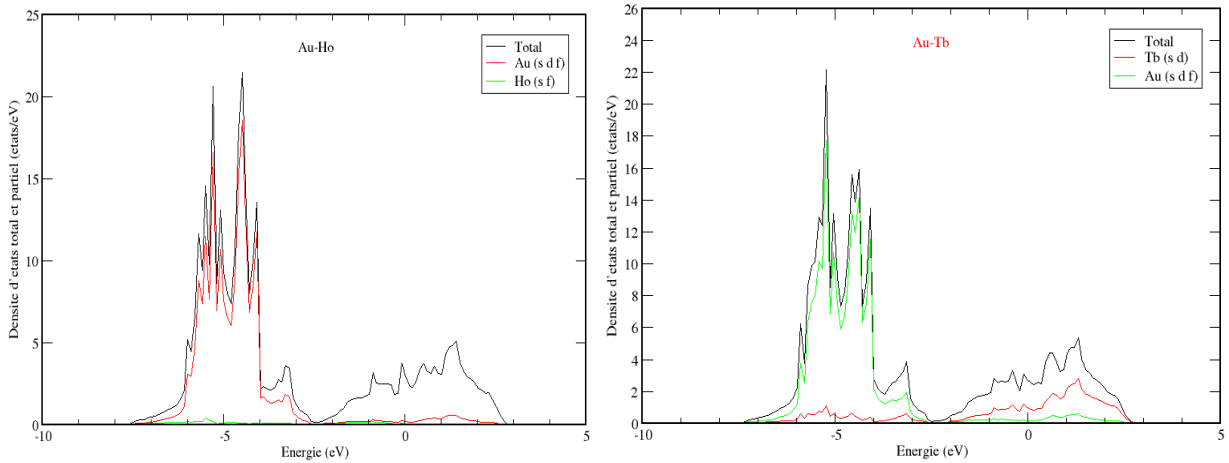


Figure III-12: Structures de bandes électroniques du composé Pd-Y..



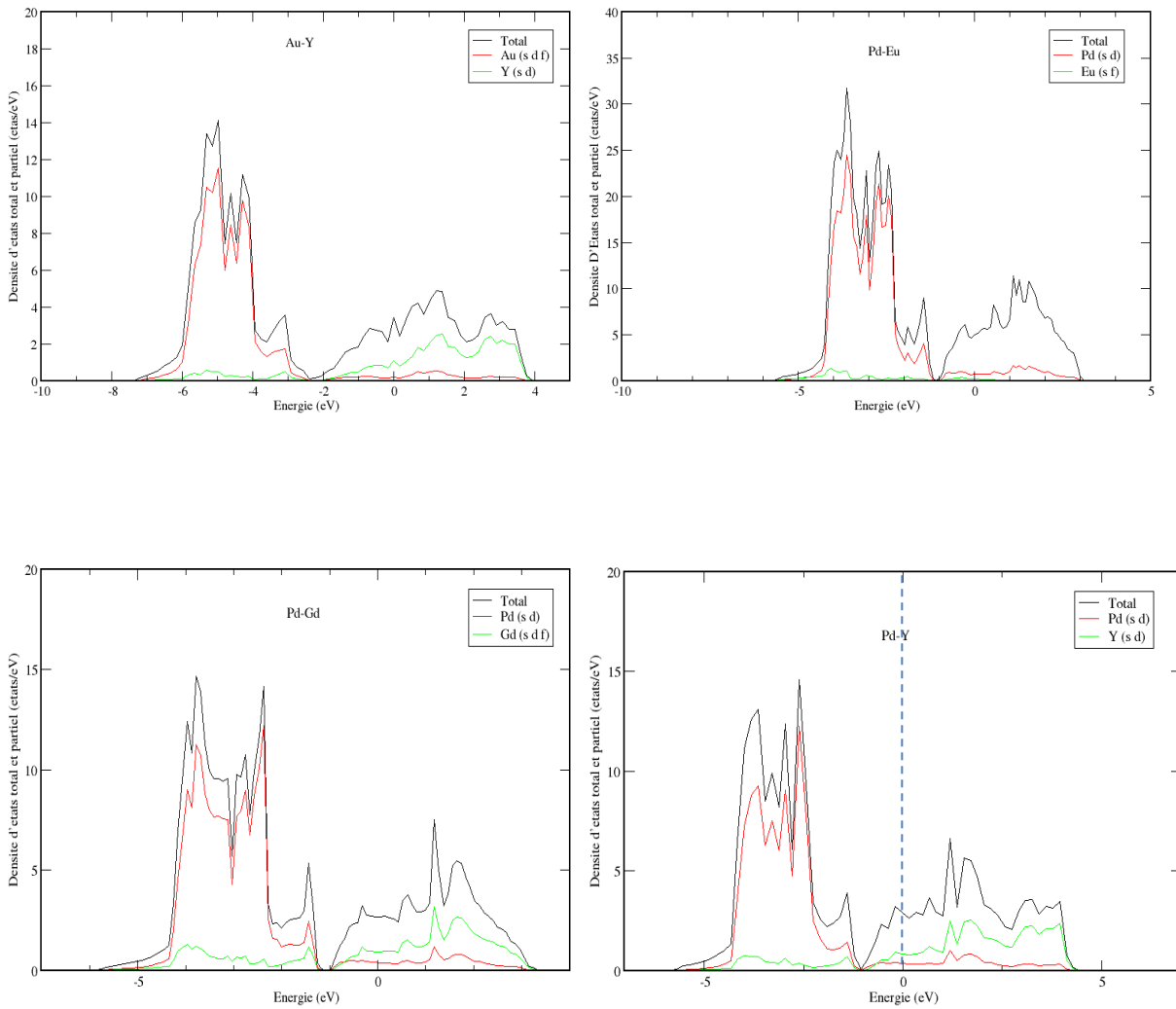


Figure III-13: Courbes de densité d'état électronique totale et partielle pour les composés Au-Ho, Tb-Y ainsi que Pd-Eu, Gd-Y.

Les diagrammes de la structure de bandes électroniques sont établies le long des points de haute symétrie sélectionnés selon les directions de la zone de Brillouin pour la structure orthorhombique. L'absence de gap d'énergie constitue une observation intéressante dans toutes les courbes des structures de bandes électroniques calculées pour les composés équiatomiques MN-TR dans la structure examinée. On constate que plusieurs branches électroniques traversent le niveau de Fermi (E_f), et un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction est noté, ce qui révèle un caractère métallique pour ces composés (**Figure III-10-a,b,c,d,e,f**). Par contre, l'absence de gap énergétique au niveau de Fermi dans les courbes de densité des états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) certifier cette prédiction. (**Figure III-10**).

Les bandes les plus basses sont à -7.5 eV (AuHo), -7,2 eV (AuY) et -7,3 eV (AuTb), ce qui est dû aux états « d » de l'atome d'or. Ainsi que celle du (PdGd) ,(PdEu) et (PdY) sont -5.74 ev, -5.7 ev et -5.7 ev respectivement ce qui est dû aux états « d » de l'atome Pd .Nous pouvons voir qu'il y a une bande plate dans la région de valence à environ -5,0 eV pour les composés Au(Ho,Tb,Y) et -3.0 ev pour les composés Pd(Gd,Eu,Y) , ce qui est dû aux états « d » de Au et Pd.

Il existe une hybridation des bandes électroniques au voisinage du niveau de Fermi, due essentiellement aux états « d » des constituants purs. L'ensemble des états « d » des constituants purs au voisinage du niveau de Fermi valide la nature métallique de ces composés. Nous avons trouvé des DOS finis (2,895 états/eV) AuHo, (2,536 états/eV) AuTb et (3,43 états/eV) pour AuY au niveau de Fermi. Et les DOS finis (2.66 états/eV), (5 états/eV) et (2.6 états/eV) pour PdGd, PdEu, PdY respectivement. On constate que les états les plus dense sont ceux de PdEu et AuY .

III.6 Propriétés vibrationnelles :

En évaluant les propriétés dynamiques du réseau, nous pouvons examiner la stabilité structurale du matériau. Dans ce cadre, nous avons réalisé des calculs des spectres de dispersion des phonons pour les composés TR-MN dans leurs configurations stables. En utilisant le programme PHONOPY [35-37]. Dans les figures 11 à 16, Les résultats obtenus incluent les spectres de fréquence des phonons ainsi que les densités d'états, à la fois partielles et totales sont affichées.

On remarque, pour tous les composés qu'aucune fréquence imaginaire n'est observée sur aucun vecteur d'onde, ce qui indique que toutes ces structures sont dynamiquement stables. Au fur et à mesure que l'on augmente la masse molaire des éléments nobles. On constate une diminution des valeurs maximales des fréquences des phonons pour les branches optiques. Notamment, un écart distinct entre les parties optiques et acoustiques des spectres de phonons est plus prononcé dans les composés AuY, principalement en raison de la différence significative de masse atomique entre ces éléments Au et Y.

Plus précisément, les fréquences de mode optique observées au centre de la zone sont les suivantes :

- Pour Au(Y, Tb, Ho) : 4,68 THz, 3,88 THz et 3,28 THz.

- Pour Pd(Y, Gd, Eu) : 5,08 THz, 4,22 THz et 3,34 THz.

Ces résultats mettent en lumière la stabilité dynamique et les caractéristiques vibratoires des composés MN-TR dans leurs phases stables respectives en général.

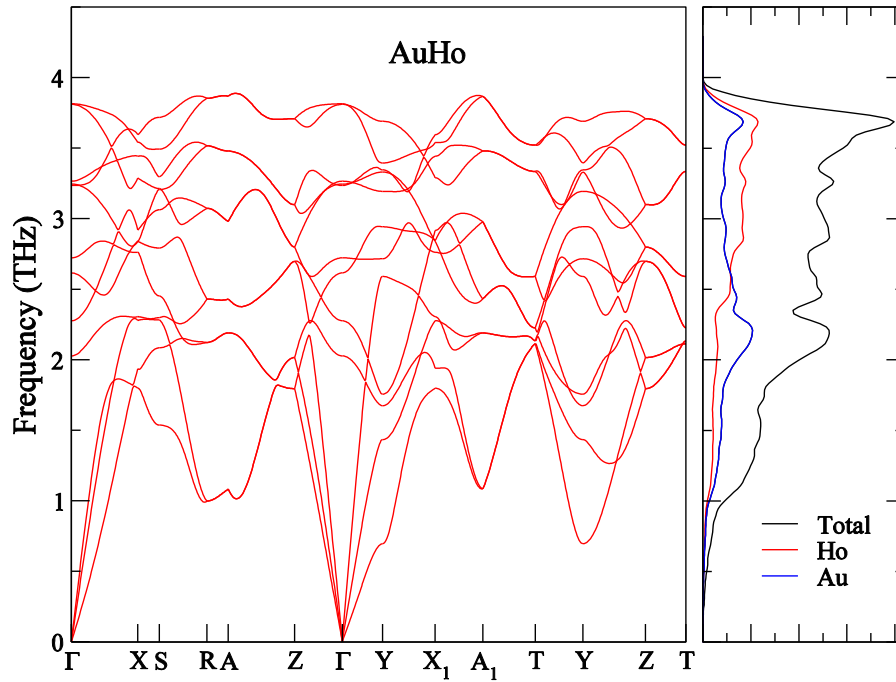


Figure III-14: Spectre des fréquences de phonons et des densités d'états (DOS) du composé AuHo

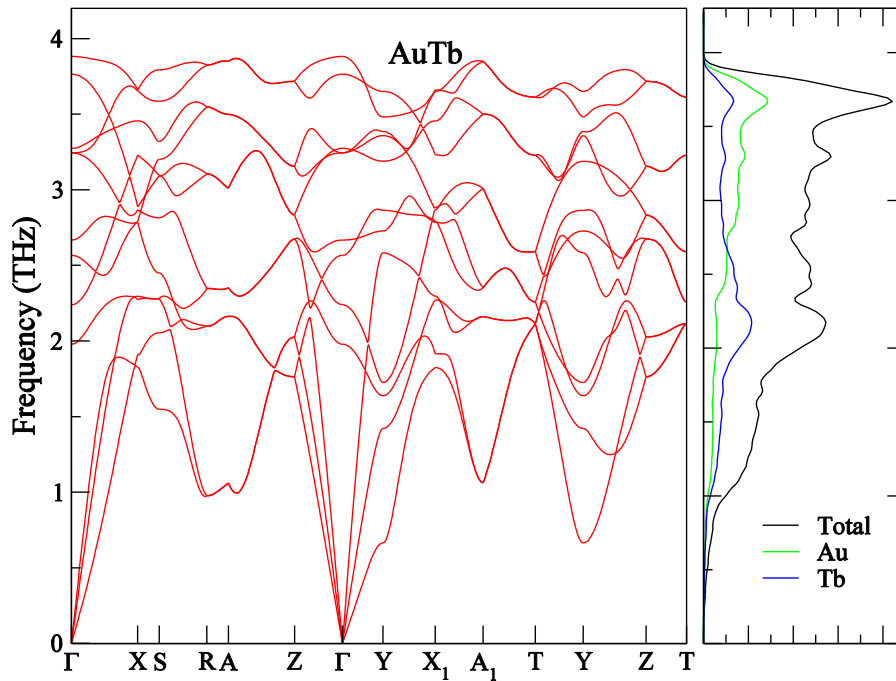


Figure III-15: Spectre des fréquences de densité d'état (DOS) et phonon du composé AuTb

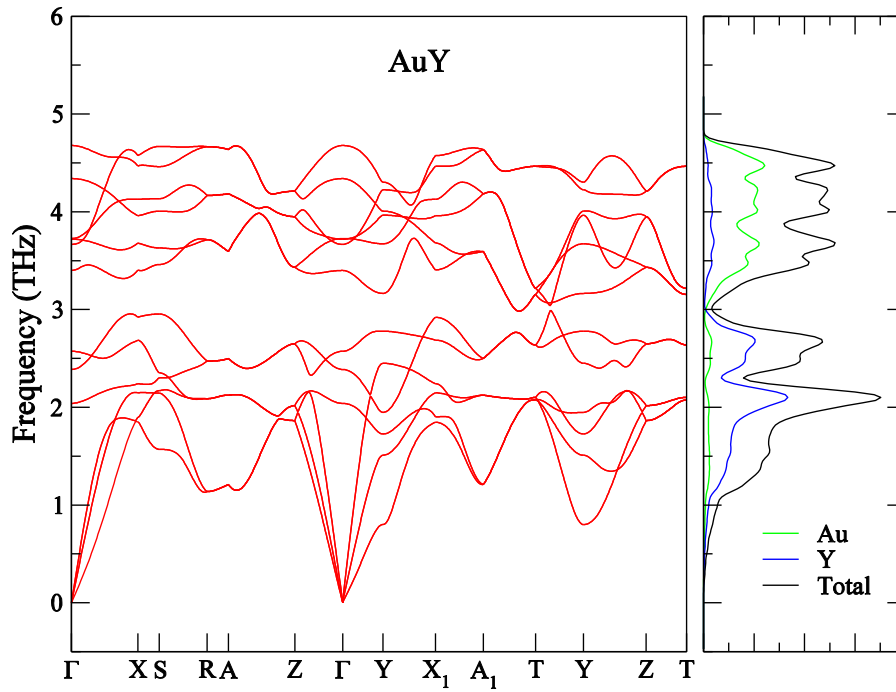


Figure III-16: Spectre des fréquences de phonon et densité d'état (DOS) du composé AuY

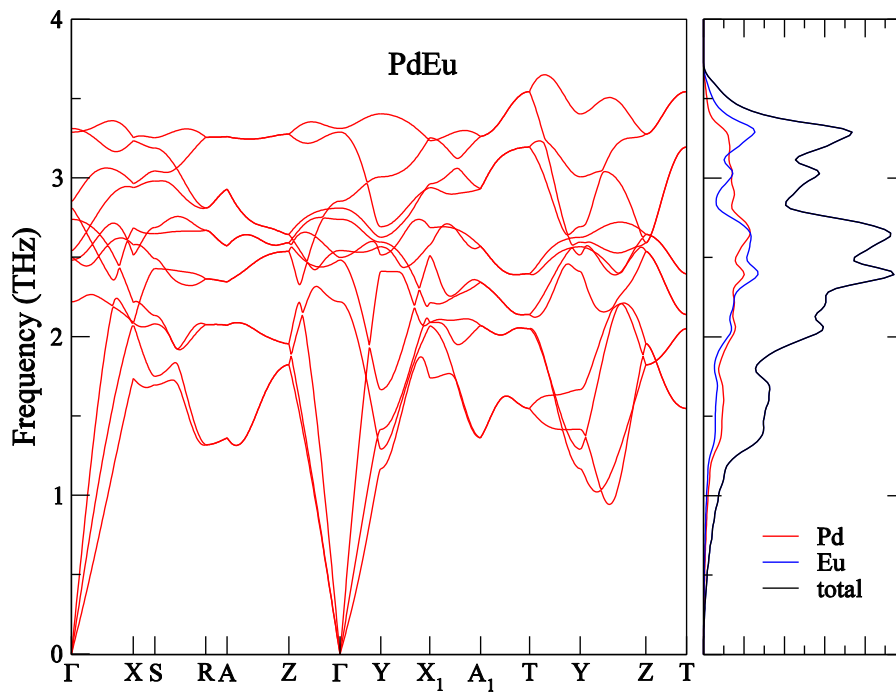


Figure III-17: Spectre des fréquences de phonon et densité d'état (DOS) du composé PdEu

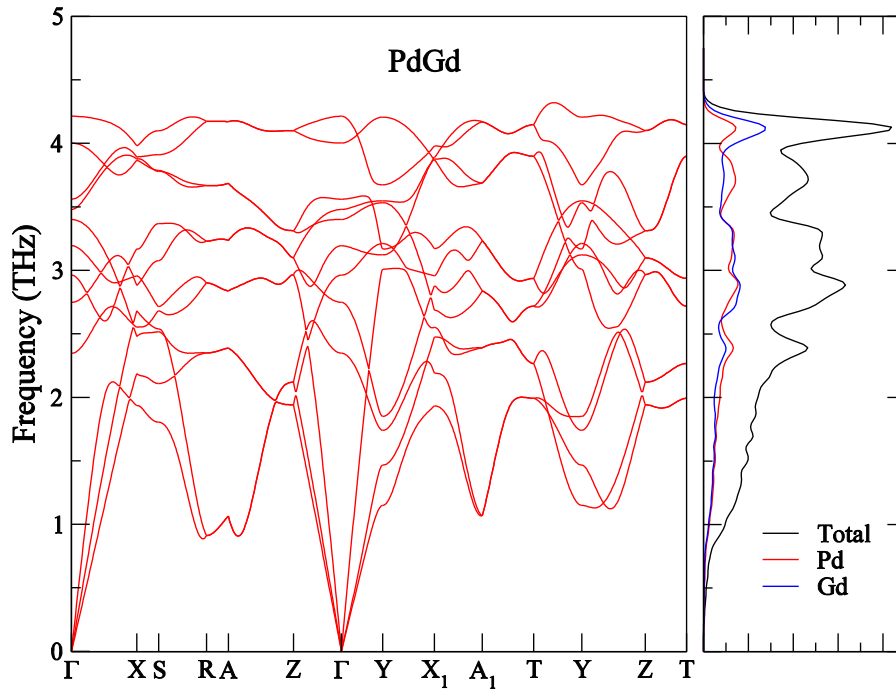


Figure III-018: Spectre des fréquences de densité d'état (DOS) et phonon du composé PdGd

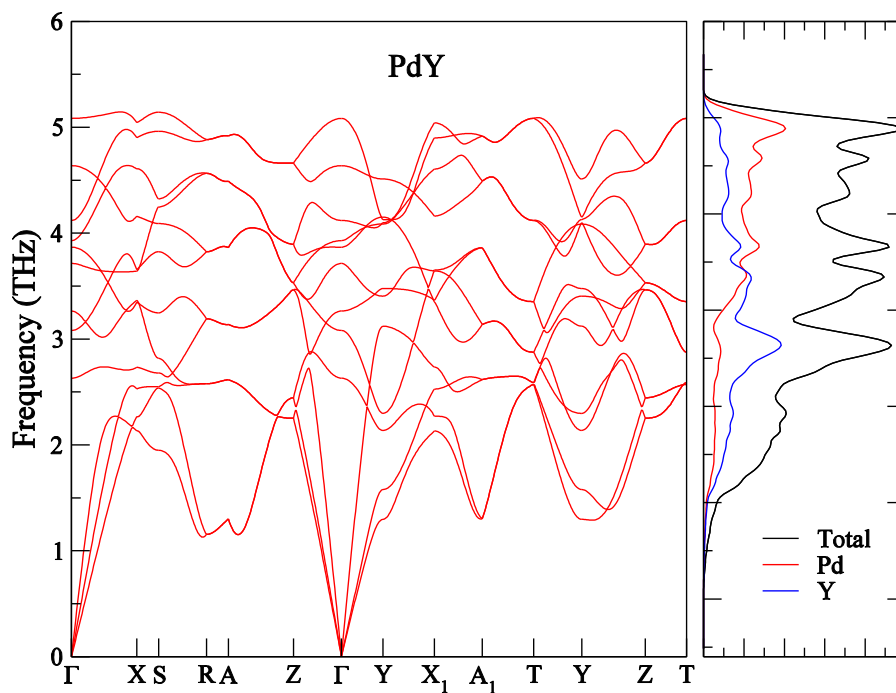


Figure III-019: Spectre des fréquences de phonon et densité d'état (DOS) du composé PdY

III.7 Propriétés thermiques

Une grandeur importante peut être déterminée à partir des constantes élastiques c'est la température de Debye θ_D . Ce paramètre physique fondamental est utilisé pour différencier les régions de températures élevées et basses au sein d'un solide.

Dans un cristal la température de Debye peut être déduire de la vitesse moyenne des ondes élastiques (v_m) avec l'équation fournie [38] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{III -42}$$

Dans cette équation, k représente la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck, ρ fait référence à la densité du matériau, N_A est le nombre d'Avogadro, n indique le nombre d'atomes présents dans la molécule, et M correspond au poids moléculaire.

Quant à v_m , il signifie la vitesse moyenne des ondes calculée dans le cadre d'une approximation de structure polycristalline :

$$v_m = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III -43}$$

v_t, v_l représentent les vitesses des ondes élastiques dans les directions transversale et longitudinale du matériau polycristallin, et elles sont déterminées à l'aide des formules de Navier [39], qui s'appuient sur le module de compressibilité volumique (B) ainsi que sur le module de cisaillement polycristallin (G)

$$v_t = \left(\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III -44}$$

et

$$v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III -45}$$

Les résultats des vitesses des ondes sonores v_t, v_l, v_m et température de Debye (θ_D), pour MN-TR des composés poly cristallins sont calculés et répertoriés dans le tableau III-4.

À pression nulle et température absolue nulle, les valeurs de θ_D sont respectivement de 292,295,294, 241,353 et 227 K° pour AuHo, AuTb, AuY, PdEu, PdGd et PdY. Les valeurs maximales de température de Debye sont atteintes pour PdGd et la plus basse est pour PdY.

Il est à noter qu'il existe une tendance à l'augmentation des valeurs de la température de Debye θ_D est observée dans les composés PdTR, en lien avec l'augmentation de leurs masses molaires.

La variation de la capacité thermique spécifique à volume constant, C_v en fonction de la température, est illustrée sur la figure III-10 pour les composés équiatomiques Au-RE et Pd-RE. À haute

température, nos résultats se rapprochent de la limite de Dulong-Petit de 12R (99,892 J mol⁻¹ K⁻¹), R représentant la constante des gaz parfaits (R = 8,31451 J mol⁻¹ K⁻¹). Ce comportement reflète la convergence de la capacité thermique vers la limite classique à des températures élevées.

Tableau III-5 : Vitesses de son transversal et longitudinale et moyenne v_t (m/s) , v_l (m/s) , v_m (m/s), températures de Debye θ_D (K°) calculés pour les composés Au-TR:TR = Ho, Tb, Y et Pd-TR :TR = Eu, Gd , Y .

	AuHo	AuTb	AuY	PdEu	PdGd	PdY
v_t	1584	1615	1596	1300	1896	1962
v_l	3302	3386	3448	3040	3831	2997
v_m	1781	1816	1797	1469	2128	2149
θ_D	292	295	294	241	353	227

230[40]

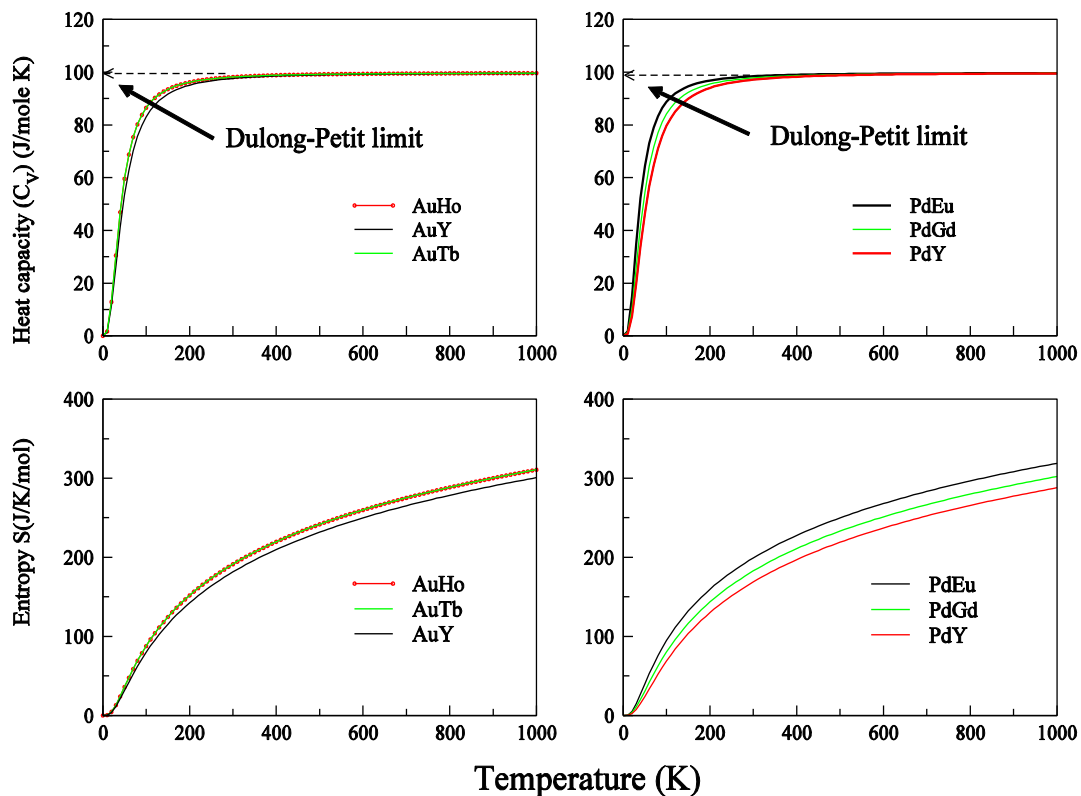


Figure III -20: Capacité calorifique spécifique C_v (J/mole.K0) et entropie en fonction de température (°K).

III.8 Conclusion

Les caractéristiques des composés MN-TR équiatomiques ont été étudiées en utilisant la technique du pseudo-potential à onde plane. Pour affiner les propriétés structurales, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan et les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales existantes. De plus, nous avons également prédit les propriétés élastiques et mécaniques de la structure de la phase orthorhombique. Notre analyse des constants élastiques indique sans équivoque la stabilité mécanique de ces composés. En calculant les paramètres du module élastique des polycristaux, nous discernons un comportement ductile prédominant dans cette série de matériaux.

En outre, nous avons effectué le calcul des fréquences de dispersion des phonons, notamment les densités totales et partielles, ce qui a mis en évidence l'absence de composants imaginaires à n'importe quelle fonction d'onde, affirmant la stabilité dynamique de tous les composés étudiés. De plus, nous avons calculé et analysé méticuleusement la température de Debye (θ_D), mettant ainsi en lumière le comportement thermodynamique de ces matériaux.

Références bibliographiques :

- [1] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational materials science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [2] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 4, p. 045112, 2006.
- [3] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [5] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [7] J. P. Perdew, “Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole,” *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 16, p. 1665, 1985.
- [8] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [9] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [10] Ferroudj, A., & Djaballah, Y. (2024). Investigation on New Orthorhombic AuR (R= Ho, Tb, Y) and PdR (R= Eu, Gd, Y) Equiatomic Compounds’ Structural, Vibrational, and Thermal Properties. *physica status solidi (b)*, 261(9), 2400005.
- [11] H.Moriwake, C. Fisher, C. A., Kuwabara, A., & Fu, D. (2012). A first-principles study of the ferroelectric phase of AgNbO₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(9S1), 09LE02.
- [12] www.VESTA.org
- [13] R. Ferro, G. Borzone, and N. Parodi, *Journal of alloys and compounds* **321**, 248 (2001).
- [14] K. Fitzner and O. Kleppa, *Metallurgical and Materials Transactions A* **28**, 187 (1997).
- [15] H. Q. Dong, X. M. Tao, T. Laurila, M. Paulasto-Kröckel, *CALPHAD* 2012, **37**, 87.
- [16] S. Meschel and O. Kleppa, *Journal of alloys and compounds* **363**, 242 (2004).
- [17] K. Fitzner, W. G. Jung, and O. Kleppa, *Metallurgical Transactions A* **22**, 1103 (1991).
- [18] C. Colinet, A. Pasturel, and K. Buschow, *Metallurgical and Materials Transactions A* **18**, 903 (1987).
- [19] R. Alqasmi, S. Paasch, and H.-J. Schaller, *Journal of alloys and compounds* **283**, 173 (1999).
- [20] G. Longworth and I. Harris, *Journal of the Less Common Metals* **33**, 83 (1973).
- [21] O. McMasters, K. Gschneidner Jr., Tech. Rep., Ames Lab., Ames, IA 1964.
- [22] F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1944, **30**, 244.

- [23] O. McMasters, K. Gschneidner Jr., G. Bruzzone, A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* 1971, **25**, 135.
- [24] A. Saccone, D. Macciò, S. Delfino, R. Ferro, *Intermetallics* 2000, **8**, 229.
- [25] K. Gschneidner Jr., Y. Mudryk, A. Becker, J. Larson, *Calphad* 2009, **33**, 8.
- [26] A. Iandelli, A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* 1974, **38**, 1.
- [27] Martin H. Sadd: "*Elasticity theory, applications, and numerics.*" Amsterdam ; Boston : Elsevier/Academic Press (2009).
- [27] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, "Crystal structures and elastic properties of superhard ir_n 2 and ir_n 3 from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, no. 5, p. 054115, 2007.
- [28] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, "Crystal structures and elastic properties of superhard ir_n 2 and ir_n 3 from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, no. 5, p. 054115, 2007.
- [29] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36** (1940) 160.
- [30] B. Rehmat, M. Rafiq, Y. Javed, Z. Irshad, N. Ahmed, and S. Mirza, "Elastic properties of perovskite-type hydrides $libeh_3$ and $nabeh_3$ for hydrogen storage," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 10 038–10 046, 2017.
- [31] W. Voigt: "*Lehrbuch der Kristallphysik.*" Leipzig, Berlin, B.G. Teubner (1928).
- [32] A. Reuss, "Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle." *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929.
- [33] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 5, p. 349, 1952.
- [34] Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, 49(2), 299-312.
- [35] Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
- [36] <https://phonopy.github.io/phonopy/>.
- [37] Lee, C., & Gonze, X. (1995). Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO_2 α -quartz and stishovite. *Physical Review B*, 51(13), 8610.
- [38] M. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. Recio, and R. Franco, "Thermodynamical properties of solids from microscopic theory : applications to mgf_2 and al_2o_3 ," *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 368, pp. 245–255, 1996.

- [39] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [40] R. Kuentzler and O. Loebich, Journal of the Less Common Metals **106**, 335 (1985).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux à base de métaux nobles - terres rares revêtent une importance cruciale pour notre société moderne de haute technologie. Étonnamment, la chimie moléculaire de ces éléments est peu développée. Toutefois, les progrès récents dans ce domaine ont montré que cette situation est sur le point de changer. Ces dernières années, les avancées significatives dans l'étude des propriétés physiques des composés à base de terres rares ont redéfini les limites et les paradigmes établis depuis des décennies.

Grâce à la théorie de la densité fonctionnelle, on a pu prévoir les propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques et de même vibrationnelles et thermiques des composés de terres rares – métaux nobles de type équiatomique. Cette composition est très remarquable sur leurs digrammes de phase.

Les alliages de ces terres rares métaux nobles possèdent une composition commune de 50-50, une fusion congruente de température comprise entre 1500°K et 1700°K.

Dans ce travail, la stabilité de la structure orthorhombique de groupe d'espace Cmcm N°63 a été bien vérifiée pour les composés AuHo, AuTb, AuY et PdGd, PdEu et PdY.

Les résultats de calcul des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} satisfaits aux critères de stabilité ce qui confirme encore que ces composés adoptent la phase orthorhombique comme phase stable à basse température.

Pour analyser les caractéristiques électroniques des composés étudiés, nous avons tracé la structure de bande électronique ainsi que la densité électronique où on a remarqué l'aspect métallique pour les six composés.

On note que par rapport au niveau de Fermi, nous avons trouvé des densités d'états DOS finis (2,895 états/eV) AuHo, (2,536 états/eV) AuTb et (3,43 états/eV).

Le calcul des fréquences de dispersion des phonons le long des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin a montré qu'aucune fréquence imaginaire n'était présente, ce qui explique la stabilité dynamique des matériaux étudiés.

Les calculs nous ont permis d'obtenir les valeurs des vitesses des ondes sonores v_t , v indice m , ainsi que la température de Debye (gras thêta indice gras maj D), pour l'ensemble des composés.

Les deux grandeurs thermiques : capacité thermique et entropie sont également calculés et leurs courbes de variation en fonction température sont présentées. Ces deux grandeurs tiennent une grande importance dans la détermination de la nature des alliages.

Les courbes présentées ont montré que les valeurs de C_V tendent vers la limite de Dulong-Petit, ces résultats ont été exposés à la fin de cette thèse et la convergence de la capacité thermique vers la limite classique à des températures élevées.

La méthode ab initio utilisée tout au long de ce travail a prouvé sa fiabilité de prévoir des propriétés physiques importantes des composés étudiés.

La remarque la plus intéressante à évoquer dans cette étude est l'importance des diagrammes de phases qui nous a permis de différencier entre la phase la plus stable à basse température et la haute température. En revanche la DFT n'a pas pu déterminer celle qui est plus stable car la plupart des chercheurs qui ont étudié ces composés sans connaissance sur les diagrammes de phase réfèrent seulement à la littérature tombe dans le piège de déterminer la phase la plus stable dans les composés binaires, ternaires ...etc.