

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Faculté des Mathématiques et de l'informatique
et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière
Université 8 Mai 1945
Guelma

Mémoire

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Propriétés thermodynamiques des composés ternaires NaBH_4 et LiBH_4

Option : Physique de la Matière Condensée
Par

Mr Bencheikh Rabah

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Pr. B. BENNECER

Devant le jury:

Président :	A. BOUFELFEL	Pr.	Université de Guelma
Encadreur :	B. BENNECER	Pr.	Université de Guelma
Examineurs :	H. MERADJI	Pr.	Université d'Annaba
	S. GHEMID	MCA.	Université d'Annaba
	S. DJEROUD	MCA.	Université de Guelma
Invité :	A. HAMIDANI	MCB.	Université de Guelma

2012

Abstract:

First principles calculations, by means of the full-potential linearized augmented plane wave method within the density functional theory, were carried out for the structural properties of the borohydride compounds ABH_4 ($A = Li \text{ and } Na$) in their different phases. The structural properties are determined through total energy and interatomic forces minimization. At zero temperature and pressure the $NaBH_4$ and $LiBH_4$ compounds crystallize in the tetragonal ($P\bar{4}2_1c$) and the orthorhombic ($Pnma$), respectively. The lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivative are calculated. The quasi-harmonic *Debye* model, by means of total energy versus volume calculations obtained with the FP-LAPW method is applied to study the phase diagram and the thermodynamic properties. The variation of bulk modulus, Debye temperature, heat capacity C_v , volume of primitive cell and the thermal expansion coefficient with pressure and temperature have been systemically investigated. Therefore, the present results indicate that the combination of first-principles and quasi-harmonic Debye model is an efficient approach to simulate the behavior of the borohydride compounds.

Résumé :

Un calcul de premier principe a été effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour calculer les propriétés structurales des composés ABH_4 ($A = Li$ et Na) dans les différentes phases. Les paramètres structuraux sont déterminés par la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume et les paramètres du réseau ainsi que la minimisation des forces interatomiques. A une température et pression nulles $NaBH_4$ et $LiBH_4$ cristallisent dans la phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$) est orthorhombique ($Pnma$), respectivement, en bon accord avec les données expérimentales : les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivé sont calculés pour chaque phase, les valeurs de l'énergie en fonction du volume obtenues par la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA sont utilisées avec le modèle quasi-harmonique de *Debye* pour obtenir les diagrammes de phase et les propriétés thermodynamiques des composés étudiés dans toutes les phases considérées. La variation du : module de compressibilité B , la température de *Debye* θ_D , la capacité calorifique C_v , le coefficient de dilatation thermique α et le volume de la maille primitive V avec la température et la pression sont systématiquement étudiées.

Par conséquent, les présents résultats indiquent que la combinaison du premier principe avec la méthode quasi-harmonique du modèle de *Debye* peut être une approche efficace pour simuler le comportement des composés borohydrures.

ملخص :

في هذا العمل، قمنا باستعمال المبدأ الأول لإيجاد الخصائص البنيوية للبوروهيدرات ABH_4 ($A = Li, Na$)، وذلك باستعمال الطريقة $FP-LAPW$ في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT . استطعنا التعرف على الخصائص البنيوية لهذه العناصر، بالحصول على الطاقة الكلية مع تخفيض تأثير القوى البينية بين الذرات. في درجة حرارة وضغط معدومين، المركبان $LiBH_4$ و $NaBH_4$ يتبلوران في رباعي الزوايا ($P\bar{4}2_1c$) و اورتورومبيك ($Pnma$) على التوالي، فحصلنا على خصائص الخلية ومعامل الانضغاط ومشتقه. الطريقة الشبه التوافقية لنموذج ديبياي مع النتائج المحصلة (الطاقة الكلية بدلالة الحجم) من استعمال الطريقة $FP-LAPW$ استعملت للحصول على مخطط مراحل تطور المركبات و الخصائص الترموديناميكية، فقمنا بحساب تغير معامل الانضغاط B تغير حرارة ديبياي θ_D السعة الحرارية C_p معامل التمدد الحراري α وحجم الوحدة الأولية V بدلالة الضغط و الحرارة.

استطعنا بهذه النتائج الربط بين المبدأ الأول و الطريقة الشبه توافقية لديبياي، ومنه فهذه الطريقة هي طريقة ناجعة للتعرف على خصائص البوروهيدرات..

*Je dédie ce mémoire
À mes très chers parents
À mes frères et à mes sœurs
À tous les membres du
Guelma Physics Laboratory
À tous ceux qui ont apporté leur contribution
pour la réalisation de ce
travail*

Remerciements

A l'occasion de la présentation de mon mémoire, au sein du laboratoire LPG, je tiens surtout à exprimer mes sincères remerciements à notre encadreur **Mr B. Bennecer**, Professeur à l'université de Guelma.

Je tiens également à remercier **Mr A. Boufelfel**, Professeur à l'université de Guelma, et directeur du laboratoire « LPG », qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Mr H. Meradji**, Professeur à l'université d'Annaba, à **Mr S. Ghemid**, Maître de conférence A à l'université d'Annaba, aussi à **Madame S. Djeroud**, maître de conférence A à l'université de Guelma, et à **Mr A. Hamidani** maître de conférence B à l'université de Guelma, d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à tous les membres du « Guelma Physics Laboratory » sans exception pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée au cours de ces trois années.

Je voudrais dédier ce travail à tous les membres de ma famille et en particulier à mon père Messaoud et à ma mère Messaouda pour le soutien moral et l'amour infinie qu'ils m'ont toujours démonté tout au long de ma vie.

Liste des Tableaux

Tableaux	Titres	Pages
V-1	Propriétés d'équilibre : constantes du réseau, a, b, c ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B'. Nos résultats calculés par la FP-LAPW (sans minimisation des forces avec LDA) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.	78
V-2	Propriétés d'équilibre : constantes du réseau, a, b, c ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B'. Nos résultats calculés par la FP-LAPW (avec relaxation des forces et LDA) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.	80
V-3	Propriétés d'équilibre : constantes du réseau, a, b, c ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B'. Nos résultats calculés par la FP-LAPW (avec relaxation des forces et GGA) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.	82
V-4	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	86
V-5	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	87
V-6	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	88
V-7	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	89
V-8	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	90
V-9	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	91
V-10	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	92
V-11	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	93
V-12	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	94
V-13	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	95
V-14	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	96
V-15	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	97
V-16	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	98

V-17	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (<i>Phase γ - Pseudo-Tetragonale</i>)	99
V-18	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (<i>Phase γ - Pseudo-Tetragonale</i>)	100
V-19	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression du composé $LiBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	101
V-20	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	102
V-21	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	103
V-22	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	104
V-23	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $LiBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	105
V-24	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	106
V-25	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	107
V-26	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	108
V-27	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	109
V-28	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase cfc – F – 43m</i>)	110
V-29	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_{1c}$</i>)	111
V-30	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_{1c}$</i>)	112
V-31	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_{1c}$</i>)	113
V-32	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_{1c}$</i>)	114
V-33	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_{1c}$</i>)	115

V-34	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Orthorhombique – Pnma</i>)	116
V-35	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Orthorhombique – Pnma</i>)	117
V-36	La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Orthorhombique – Pnma</i>)	118
V-37	la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Orthorhombique – Pnma</i>)	119
V-38	la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA du composé $NaBH_4$ (<i>Phase Orthorhombique – Pnma</i>)	120

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
I-1	Maille élémentaire	6
I-2	La construction de la maille de Weigner-Seitz	6
I-3	Maille conventionnelle	6
I-4	La première zone de Brillouin	8
II-1	Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham	17
II-2	Le potentiel Muffin-tin	18
III-1	Construction des étoiles	37
III-2	La construction des harmoniques du réseau	39
III-3	la résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge	42
III-4	le potentiel d'échange et corrélation	42
III-5	Les programmes du code Wien2k	46
IV-1	Relation entre le vecteur \mathbf{R} et la position $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ et le déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$	50
IV-2	Réseau de Bravais de point représentés par le vecteur \mathbf{R}	50
V-1-2-3-4	Les différents structures du composé NaBH_4 (Phases α, β, γ)	73
V-5-6-7-8	Les différents structures du composé LiBH_4 (Phases $\alpha, \beta, \gamma, \omega$)	73
V-9	Tests de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points (Nkpt), et le Rkmax pour le composé LiBH_4	74
V-10	Tests de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points (Nkpt), et le Rkmax pour le composé NaBH_4	75
V-11	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé NaBH_4 dans la LDA	76
V-12	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 dans la LDA	77
V-13	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé NaBH_4 dans la LDA	79
V-14	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 dans la LDA	79
V-15	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé NaBH_4 dans la GGA	81
V-16	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 dans la GGA	81
V-17	Diagramme de phase P(T) du composé NaBH_4	84
V-18	Diagramme de phase P(T) du composé LiBH_4	85

V-19	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	86
V-20	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	87
V-21	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	88
V-22	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	89
V-23	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)	90
V-24	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	91
V-25	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	92
V-26	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	93
V-27	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	94
V-28	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)	95
V-29	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	96
V-30	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	97
V-31	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	98
V-32	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	99
V-33	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)	100
V-34	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase cfc – F – 43m)	101
V-35	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase cfc – F – 43m)	102
V-36	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase cfc – F – 43m)	103

V-37	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	104
V-38	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	105
V-39	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	106
V-40	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	107
V-41	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	108
V-42	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	109
V-43	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>cfc</i> – F – 43m)	110
V-44	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Tetragonale</i> – $P\bar{4}2_{1c}$)	111
V-45	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Tetragonale</i> – $P\bar{4}2_{1c}$)	112
V-46	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Tetragonale</i> – $P\bar{4}2_{1c}$)	113
V-47	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Tetragonale</i> – $P\bar{4}2_{1c}$)	114
V-48	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Tetragonale</i> – $P\bar{4}2_{1c}$)	115
V-49	la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Orthorhombique</i> – <i>Pnma</i>)	116
V-50	la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Orthorhombique</i> – <i>Pnma</i>)	117
V-51	la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Orthorhombique</i> – <i>Pnma</i>)	118
V-52	La variation de la température de Debye en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Orthorhombique</i> – <i>Pnma</i>)	119
V-53	la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase <i>Orthorhombique</i> – <i>Pnma</i>)	120

Sommaire

Introduction générale.....	1
 Chapitre I : Réseaux cristallins et réseau réciproque	
1. Introduction.....	8
2. Réseaux cristallin et réseaux de Bravais.....	8
3. Maille des réseaux.....	8
4. Réseau réciproque.....	10
5. Zones de Brillouin.....	10
6. Référence.....	12
 Chapitre II : Méthodes de calcul	
1. Introduction.....	14
2. L'équation de Schrödinger.....	14
3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
4. Approximation de Hartree-Fock.....	15
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
5.2. Les équations de Kohn et Sham.....	18
5.3. Approximation de densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA)...	19
5.4. La résolution de l'équation de Kohn et Sham.....	20
6. Méthodes de calcul.....	20
6.1. Le potentiel Muffin-tin.....	21
6.2. La méthode des orbitales Muffin-tin linéarités (LMTO).....	21
6.3. La méthode des liaisons fortes (LCAO).....	21
7. Références.....	24
 Chapitre III : La méthode FP-LAPW	
1. Introduction.....	26
2. La méthode des ondes plane augmentée (APW).....	26
3. Limite de la méthode APW.....	30
4. La méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	30
4.1. Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW.....	30
4.2. La linéarisation.....	31
4.3. Détermination des fonctions de base.....	31
4.3.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	31
4.3.2. Les fonctions radiales relativistes.....	33
4.3.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	37
4.4. La densité de charge et le potentiel.....	38
4.4.1. La construction des étoiles (Stars).....	39
4.4.2. La construction des harmoniques du réseau.....	41
4.4.3. Le potentiel coulombien.....	43
4.4.4. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	44
4.5. Les équations variationnelles.....	46
4.6. La structure du code Wienzk.....	47
4.6.1. L'initialisation.....	47

4.6.2.	<i>Le cycle auto-cohérent (SCF)</i>	47
4.6.3.	<i>le calcul des propriétés</i>	48
5.	<i>Références</i>	49

Chapitre IV : Les propriétés thermodynamiques

1.	<i>Introduction</i>	52
2.	<i>L'approximation harmonique</i>	53
2.1.	<i>Aspect théorique de l'approximation harmonique</i>	54
2.2.	<i>Chaleur spécifique d'un cristal classique : loi de Dulong et Petit</i>	55
2.3.	<i>Forme générale de la chaleur spécifique du réseau</i>	57
3.	<i>L'approximation anharmonique</i>	57
3.1.	<i>Aspects généraux des approximations anharmoniques</i>	57
3.2.	<i>Equations d'état et dilatation thermique d'un cristal</i>	57
3.3.	<i>Dilatation thermique, paramètre de Grüneissen</i>	59
4.	<i>Modèles thermiques</i>	60
4.1.	<i>L'approximation quasi-harmonique</i>	61
4.2.	<i>Le modèle de Debye-Slater</i>	65
4.3.	<i>Le Modèle de Debye-Gruneissen</i>	67
4.4.	<i>Le modèle de Debye-Einstein</i>	68
5.	<i>La structure du code GIBBS2</i>	69
6.	<i>Références</i>	71

Chapitre V : Résultats et discussions

1.	<i>Introduction</i>	75
2.	<i>Détails de calcul</i>	75
3.	<i>Présentation des différents phases de LiBH_4 et NaBH_4</i>	75
4.	<i>Propriétés structurales</i>	78
4.1.	<i>Calcul des paramètres structuraux sans minimisation des forces</i>	79
4.2.	<i>Calcul des paramètres structuraux avec minimisation des forces</i>	81
4.2.1.	<i>LDA</i>	81
4.2.2.	<i>GGA</i>	83
5.	<i>Propriétés thermodynamique</i>	86
5.1.	<i>Digrammes de phase $P(T)$</i>	86
5.2.	<i>Les Propriétés thermodynamique</i>	88
5.2.1.	<i>Pour le composé LiBH_4</i>	89
5.2.1.1.	<i>La phase α (Orthorhombique-Pnma)</i>	89
5.2.1.2.	<i>La phase β (Hexagonale $P63_{mc}$)</i>	94
5.2.1.3.	<i>La phase γ (Pseudo-Tetragonale $Ama2$)</i>	100
5.2.1.4.	<i>La phase ω (c.f.c F-43m)</i>	104
5.2.2.	<i>Pour le composé NaBH_4</i>	110
5.2.2.1.	<i>La phase α (c. f. c $F - 43m$)</i>	110
5.2.2.2.	<i>La phase β (Tetragonale- $P\bar{4}2_{1c}$)</i>	114
5.2.2.3.	<i>La phase γ (Orthorhombique- $Pnma$)</i>	119
6.	<i>Références</i>	124

Conclusion générale	
----------------------------------	--

***Introduction
générale***

Introduction générale :

La limitation des carburants fossiles, l'augmentation de la pollution, et les risques liées à l'environnement nous obligent à découvrir de nouvelles sources d'énergie. L'hydrogène est considéré comme un facteur énergétique idéal à cause de sa densité énergétique très élevée, le stockage d'hydrogène avec sécurité et à moindre coût est capital, le secteur de transport par exemple exige qu'il doit être : pas chère, sûre et fiable de le stocker, ce problème de stockage est un vrai problème qui freine toute : les applications, la production, la livraison, la commercialisation de ce facteur comme un vecteur énergétique ; un candidat de stockage d'hydrogène utilisable, qui réunit tous ces critères mentionnés doit être découvert [1].

L'hydrogène stocké dans des matériaux solides est une alternative sûre à la forme liquide ou comprimée, et forme aussi un carburant idéal avec une émission nulle, Un matériau de stockage d'hydrogène devrait libérer H_2 à basse température, et il faut qu'il contient une densité volumétrique élevée, une hydrogénation et déshydrogénation rapide, une bonne réversibilité et à faible coût. Les hydrides sont des matériaux important, pour leur possibilité d'utilisation dans les automobiles et dans nombreux autres moyens tel que : les piles rechargeables, piles à combustibles, réfrigérateurs, stockage de chaleur, de l'industrie nucléaire, les capteurs, commutateur optique. Dans la plupart des cas, une transformation structurelle se produit lorsque le matériau absorbe H_2 dû à l'expansion du volume cellulaire isotrope. Les hydrures métallique alcalins et alcalino-terreux ont une bonne capacité de stockage d'hydrogène par atome métallique et une grande capacité de stockage par volume (*plus de $150 \text{ Kg de } H_2 \text{ m}^{-3}$; Mg_2FeH_6*), et de sa grande masse atomique, la capacité de stockage est limité au moins de 2.5 wt% [2, 3]. les hydrures métallique alcalins ont un degré élevé de la nature ionique et une haute température de décomposition, par conséquent il est important d'étudier la stabilité thermodynamique des échantillons afin de comprendre les possibilités d'améliorer leur température des fonctionnement.

Les hydrures métallique binaire des métaux alcalins et les alcalino-terreux ne remplissent pas l'idée de stockage d'hydrogène à des températures inférieurs à 120 C^0 , donc il est nécessaire d'améliorer la performance thermodynamique de ces matériaux en formant des hydrures complexes avec l'addition des éléments du groupe : I-III, comme *Li, B, Be, Na, Mg, Al*. Les hydrures métalliques complexes sont des matériaux prometteurs en raison de leur haute capacité de stockage d'hydrogène et leur production à faible coût. Généralement, les borohydrures avec une capacité de stockage (plus de 18.2 wt. % pour le $LiBH_4$ [4] et 10.58 wt. % pour le $NaBH_4$ [5]) et les alanates (plus de 10.6 wt. % pour le $LiAlH_4$ [6]) sont les plus intéressants dans le point de stockage d'hydrogène, mais ils sont malheureusement très stable et leur déshydrogénation est à haute température. Des démonstrations expérimentales montre que $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ après un traitement chimique et mécanique et sous des conditions ambiante, et une présence de certains catalyseurs métallique de transition [1, 7] rapidement réalise 7,9 et 5,6 wt. % de l'hydrogène respectivement.

Le $LiBH_4$ a une densité volumétrique d'hydrogène de 121 Kg H/m^3 et désorbe l'hydrogène au-dessus de leur température de fusion [8] ; sous des conditions ambiante le $LiBH_4$ a une structure *Orthorhombique Pnma* [9, 10, 11] ; étudié par Zuttel [12] montrant qu'il y a trois étapes de décomposition de $LiBH_4$ avec une libération de l'hydrogène de $13.5 \text{ wt}\%$. Des efforts importants ont été déployés pour comprendre les propriétés structurales de $LiBH_4$, une investigation à haute température montre qu'une transformation de phase se produit quand la température augmente et atteint 381 K° [13 – 18] la structure de cette phase a été récemment étudiée en détail à la fois expérimentalement et théoriquement, selon les données expérimentales les plus récentes [14, 19] la structure de cette phase est $P63_{mc}$, mais des études théoriques ont trouvées que cette structure est instable et suggèrent autres groupes spatiaux Cc [20] et $P3$ [21]. Une tentative expérimentale sur l'effet de la pression sur le $LiBH_4$ avec une étude attentive du diagramme ($P - T$) réalisé par *istorius* [21], il a identifié 5 phases, pressions en dessous de 4.5 GPa , et températures au dessous de 600 K° , mais les structures des phases de haute pression sont restées inconnues. Très récemment, une étude détaillée de la diffraction des transitions de phase dans $LiBH_4$, à température ambiante et des pressions allant jusqu'à 18 GPa a été réalisée en utilisant le rayonnement synchrotron [22]. *Filinchuk et al.* 2008 montrent qu'à une température ambiante et à une pression de $(1.2 - 10 \text{ GPa})$ le $LiBH_4$ forme une nouvelle phase avec une structure *Pseudo - Tetragonale (Ama2)*, une autre phase a été détectée à une pression élevée, cette phase débute à 10 GPa et ne s'achève pas à 18 GPa annonce *Filinchuk et al.*, cette nouvelle structure est cubique à face centrée (*type NaCl*) son groupe spatial est $Fm\bar{3}m$.

Le Sodio Borohydrure $NaBH_4$ a une capacité de stockage d'hydrogène de $10.6 \text{ wt}\%$. *Li et al* [23] démontre que le $NaBH_4$ est un matériau important pour appliquée l'idée de stockage d'hydrogène avec une équation simple, $NaBH_4 + H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$; dû à la liaison covalente et ionique forte, la température de dissociation des Borohydrures est très grande. Sous des conditions ambiantes le $NaBH_4$ a une structure *c. f. c (type NaCl)* avec un groupe spatial $Fm\bar{3}m$ [24, 25]. à des températures faibles, au dessous de 190 K° , le $NaBH_4$ existe en *Tetragonale P42_{1c}* [26, 27], les bonnes investigations à haute pression et température de chambre sont les phases *Tetragonale P42_{1c}* et *Orthorhombique Pnma* qui sont apparues au dessus de 6.8 et 8.9 GPa , respectivement [25], les rapports précédents suggèrent que la phase orthorhombique est stable dans la gamme 8.9 à 30 GPa . *Lee et al* [28] ont étudiés la stabilité des structures *Cubique* et *Tétragonale* théoriquement à plus de 30 GPa et 4000 K° , mais une étude expérimentale du diagramme de phase dans la littérature $P - T$ se manque dans cette gamme. À faible température *Sundqvist et Anderson* [27] ont tracés un diagramme de phase $P - T$ dans l'intervalle $0 - 2 \text{ GPa}$ et $100 - 300 \text{ K}^\circ$; dans le diagramme publié par *Sundqvist et al* [27] la transition du *Tetragonale* au *Orthorhombique* est observée dans l'intervalle de $9 - 11 \text{ GPa}$. Même il y a beaucoup des rapports sur les transitions des phases à haute pression certaines entre eux n'ont pas observés une transition au dessus de 10.5 GPa [28]. Un calcul *Ab initio* par *Araujo et al* [29] montre une transition du *cubique* au *monoclinique* à 19 GPa et au *Orthorhombique* à 33 GPa , à travers une étude expérimentale utilisant la *Spectroscopie de Raman*,

le groupe a observé une transition dans la gamme 10.8 – 14.8 *GPa* et la nouvelle phase est complètement observé à 15 *GPa* ; cependant la méthode de diffraction des *Rayons X* observe une transition de phase du *Cubique* au *Tetragonale* à 6.3 *GPa* au *Orthorhombique* à 8.9 *GPa* [25, 30, 31]. A cause de ces contradictions *Lyci George et al* [32] ont essayé de tracés expérimentalement le digramme $P - T$ utilisant les méthodes *XRD* et *Spectroscopie de Raman*, dans ce travail ils ont exprimés le diagramme $P - T$ de l'ambiante à 17 *GPa* et 673 *K*°.

Dans ce travail, nous présentons une étude de premier principe de propriétés structurales de LiBH_4 et NaBH_4 . Les propriétés structurales ont été effectuées utilisant la méthode *FP-LAPW* (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), et les propriétés thermodynamique, ainsi les digrammes de phase ont été étudiées utilisant l'approximation quasi-harmonique de *Debye* implantée dans le code *Gibbs2*.

Le travail présenté dans ce mémoire contient cinq chapitres. Le premier est consacré aux notions de base d'un réseau cristallin et réciproque ; le deuxième chapitre est destiné aux fondements de la théorie de la densité (*DFT*), ainsi que les méthodes de calcul utilisées pour l'étude de différentes propriétés des solides, dans le troisième chapitre nous donnant le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisés, utilisée dans l'étude des propriétés structurales, ainsi qu'une description du code *Wien2k* ; dans le quatrième chapitre nous avons rappelé brièvement quelque notions de base sur l'approximation harmonique et anharmonique et ces applications , ainsi quelque modèles thermodynamique : *Debye-Slater*, *Debye-Greinssein*, *Debye-Einstein* et *quasi-harmonique* et la fin de ce chapitre nous avons discuté l'implantation de ces modèles dans le code *Gibbs2*, le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations.

A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Références :

- [1] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 1.
- [2] D. Sandrock, S. Suda, L. Schlapbach, L. Schlapbach (Eds.), *Hydrogen in Intermetallic compounds II*, Springer, Berlin, 1992.
- [3] G. Sandrok, G. Thomas, *IEA/DOE/SNL/ Hydride Data Bases* (<http://hydpark.casandia.gov>).
- [4] Mosegaard L, Muller B, Jorgensen JE, Bosenberg U, Dornheim M, Hanson JC, et al. *Intermediate phases observed during decomposition of LiBH₄*. *J Alloy Comp* 2007; 446-447:301-5.
- [5] Ostroff AG, Sanderson RT. *Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides*. *J Inorg Nucl Chem* 1957;4(3-4):230-1.
- [6] Morioka H, Kakizaki K, Chung SC, Yamada A. *Reversible hydrogen decomposition of KAlH₄*. *J Alloy Comp* 2003;353 (1-2):310-4.
- [7] J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H.T. Takeshita, T. Sakai, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11214.
- [8] Zuttel A, Rentsch S, Fischer P, Wenger P, Sudan P, Mauron P, et al. *Hydrogen storage properties of LiBH₄*. *J Alloy Comp* 2003;356-357:515-20.
- [9] Filinchuk Y, Chernyshov D, Nevidomskyy A, Dmitriev V. *High-pressure polymorphism as a step towards destabilization of LiBH₄*. *Angew Chem Int Ed* 2008;47(3): 529-32.
- [10] Frankcombe TJ, Kroes GJ. *Quasiharmonic approximation applied to LiBH₄ and its decomposition products*. *Phy Rev B* 2006;73(17):174302-9.
- [11] Talyzin AV, Andersson O, Sundqvist B, Kurnosov A, Dubrovinsky L. *High-pressure phase transition in LiBH₄*. *J Solid State Chem* 2007;180(2):510-7.
- [12] Zuttel A, Wenger P, Rentsch S, Sudan P, Mauron P, Emmenegger C. *LiBH₄ a new hydrogen storage material*. *J Power Sources* 2003;118(1-2):1-7.
- [13] Matsunaga T, Buchter F, Mauron P, Bielman M, Nakamori Y, Orimo S, et al. *Hydrogen storage properties of Mg(BH₄)₂*. *J Alloy Comp* 2008;459(1-2):583-8.
- [14] Soloveichik GL, Gao Y, Rijssenbeek J, Andrus M, Kniajanski S, Bowman J, et al. *Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: properties and dehydrogenation pathway of unsolvated Mg(BH₄)₂*. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(2):916-28.
- [15] Kim JH, Jin SA, Shim JH, Cho YW. *Thermal decomposition behavior of calcium borohydride Ca(BH₄)₂*. *J Alloy Comp* 2008;461(1-2):L20-2.
- [16] Gupta R, Agresti F, Lo Russo S, Maddalena A, Palade P, Principi G. *Structure and hydrogen storage properties of MgH₂ catalysed with La₂O₃*. *J Alloy Comp* 2008;450(12):310-3.

- [17] Huot J, Swainson I, Schulz R. Phase transformation in magnesium hydride induced by ball milling. *Ann Chim Sci Mater* 2006;31(1):135-44.
- [18] Jin SA, Lee YS, Shim JH, Cho YW. Reversible hydrogen storage in LiBH₄-MH₂ (M ^{1/4} Ce, Ca) composites. *J Phys Chem C* 2008;112(25):9520-4.
- [19] Kang X, Wang P, Cheng H. Impact of preparation conditions on hydrogen storage performance of metallic Ti-doped NaAlH₄. *Rare Metals* 2006;25(6):266-72.
- [20] Lovvik OM. Adsorption of Ti on LiAlH₄s surfaces studied by band structure calculations. *J Alloy Comp* 2004;373(1-2): 28-32.
- [21] Baranowski B, Filipek S. Electrical properties of some metalhydrogen systems under high gaseous hydrogen pressures. *J Less Common Met* 1982;88(2):290.
- [22] Schuth F, Bogdanovic B, Felderhoff M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Commun* 2004;20:2249-58.
- [23] Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, and S. Suda, *J. Power Sources* 126, 28 (2004).
- [24] P. Fischer and A. Zuttel, *European Powder Diffraction Conference (EP-DIC 8), 2004 (unpublished)*, Vol. 443, p. 287.
- [25] R. S. Kumar and A. L. Cornelius, *Appl. Phys. Lett.* 87, 261916 (2005)..
- [26] H. L. Johnston and N. C. Hallett, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1467 (1953).
- [27] B. Sundqvist and O. Andersson, *Phys. Rev. B* 73, 092102 (2006).
- [28] B. Sundqvist, O. Andersson, and A. V. Talyzin, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 425201 (2007).
- [29] C. M. Araujo, R. Ahuja, A. V. Talyzin, and B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* 72, 054125 (2005).
- [30] E. Kim, R. Kumar, P. F. Weck, A. L. Cornelius, M. Nicol, S. C. Vogel, J. Zhang, M. Hartl, A. C. Stowe, L. Daemen, and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 111, 13873 (2007).
- [31] Y. Filinchuk, A. V. Talyzin, D. Chernyshov, and V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* 76, 092104 (2007).
- [32] George L, Drozd V, Saxena SK, Bardaji EG, Fichtner M. Structural phase transitions of Mg(BH₄)₂ under pressure. *J Phys Chem C* 2009;113(1):486-92.

Chapitre I

Réseaux cristallins et réseaux réciproque

1. Introduction :

Pour comprendre les propriétés électrique, magnétique, optique, mécanique, ou thermique des solides ; il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les porteurs des charges. Ce qui implique la connaissance de la façon dont sont disposés les atomes à l'intérieur du solide, et pour prévoir les performances des composants électriques, il est nécessaire également d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu physique.

En 1912 *Friedrich* et *Knipping*, utilisant la technique de diffraction des rayons-X ont constatés pour la première fois que certains matériaux présentent une structure spatiales périodique, alors d'autre non, Les solides qui ont un arrangement périodique d'atomes et qui répondent à un certain nombre de symétrie tel que : inversion, rotation, réflexion sont appelés cristaux, toute structure de la matière qui n'est pas cristalline est dite : Amorphe. L'étude de l'état amorphe est très importante, c'est un domaine très actif, cependant la description des amorphe est difficile à cause du manque de périodicité.

2. Réseaux cristallin et réseaux de Bravais :

On peut décrire la structure d'un solide parfait par un ensemble de points appelés : « sites » ou « nœuds », dans l'espace de trois dimensions, l'ensemble de ces nœuds construit : « un réseau », le réseau est défini par trois vecteurs de base :

$$(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$$

La position de chaque cellule du cristal est définie par un vecteur du réseau :

$$\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (I - 1)$$

où : u, v, w sont des nombres entiers.

En 1948 Bravais a montré que le nombre de réseaux possibles est de 14 [1]; ces réseaux sont dites : direct ou de *Bravais*.

Les réseaux directs se groupent en 7 systèmes, ils nous permettent de distinguer des différents arrangements possibles des atomes mais, ils présentent seulement la structure périodique

3. Maille des réseaux :

Par définition, le parallélépipède construit sur trois vecteurs de translation fondamentaux : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ est dit : Maille élémentaire (*fig I- 1*), son volume est le module du produit mixte :

$$V_e = |\vec{a} \wedge \vec{b} \cdot \vec{c}| \quad (I - 2)$$

Le choix n'est pas unique, et elle doit contenir un seul nœud.

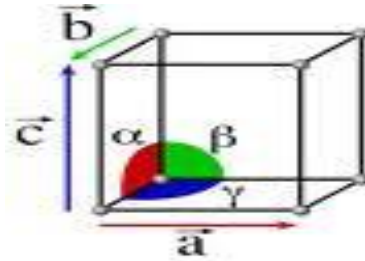


fig I-1 - Maille élémentaire

Une autre maille élémentaire de volume égal à V_e est la maille de Weigner-Seitz ; pour l'obtenir, il faut choisir un nœud de réseau, puis le relier à tous ses proches voisins, ensuite il faut tracer les plans médiateurs à ces segments. Ces plans découpent un certain volume autour du nœud considéré ; L'opération est répétée avec les seconds, troisièmes, etc...., des plus proches voisins jusqu'à ce que le volume découpé soit le plus petit, ce plus petit est dit maille de Weigner-Seitz (fig I-2).

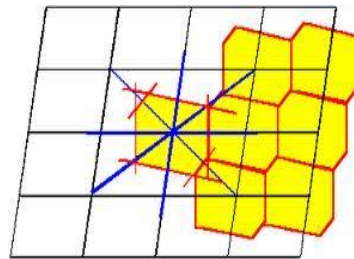


fig I-2 - La construction de la maille de weigner-Seitz

Dans certains cristaux ; la maille élémentaire ainsi définie, ne rend pas compte de la symétrie du cristal qu'elle engendre ; par contre certaines mailles possèdent les symétries du cristal. Une telle maille est dite : Maille conventionnelle (fig I-3).

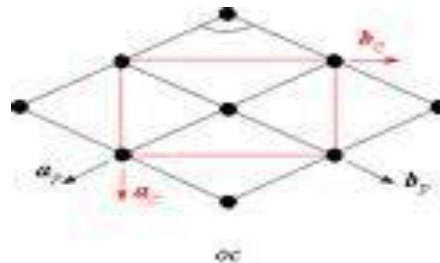


fig I-3 - Maille conventionnelle

On peut se rendre compte qu'il est facile de travailler avec la maille conventionnelle qu'avec la maille élémentaire, puisque chaque nœud est déterminé par ces coordonnées.

4. Réseau réciproque :

On associe souvent à chaque structure cristalline deux réseaux importants : le réseau direct et le réseau réciproque, ces deux réseaux représentent une même et unique structure cristalline [2], les vecteurs fondamentaux des deux réseaux ne sont pas indépendants. Les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ sont liés aux vecteurs fondamentaux du réseau direct $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ par :

$$\begin{cases} \vec{A} = \frac{2\pi(\vec{b} \wedge \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \\ \vec{B} = \frac{2\pi(\vec{c} \wedge \vec{a})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \\ \vec{C} = \frac{2\pi(\vec{a} \wedge \vec{b})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \end{cases} \quad (I - 3)$$

Les vecteurs du réseau réciproque ont la dimension de l'inverse d'une longueur, ainsi le réseau réciproque correspond à l'espace des vecteurs d'onde. Si V_e est un volume d'une maille primitive dans le réseau direct, alors la maille primitive du réseau réciproque a un volume :

$$V^* = 2\pi/V_e \quad (I - 4)$$

L'intérêt d'associer à tout réseau direct un réseau réciproque est considérable.

Ce dernier permet :

- ✓ De simplifier certains calculs de cristallographie géométrique.
- ✓ De formuler de façon simple la théorie de la diffraction des rayonnements par les cristaux.
- ✓ D'exprimer commodément de nombreuses autres propriétés des cristaux (diffusion atomique, propriétés optiques, électriques, magnétique, mécanique, etc.....)

5. Zones de Brillouin :

La notion « zone de Brillouin » est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal, dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel [3] ; Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner-Seitz représente la première zone de Brillouin [4] .

On définit des zones de Brillouin d'ordre plus élevé qui apparaissent dans la théorie des niveaux électrique dans un potentiel périodique. Sauf la première zone, les autres zones comportent des morceaux dans les différentes directions, toutes les zones ont le même volume.

La première zone de Brillouin présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes de symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacune de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure du bande[5].

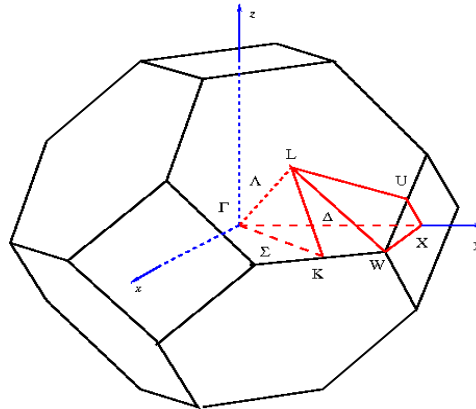


fig I.4 - La première zone de Brillouin d'un cfc

6. Références :

- [1] *Charles Kittel, physique de l'état solide, DUNOD, Paris(2007).*
- [2] *I. Lakhtine, Métallographie et traitement thermiques des métaux, Edition MIR. Moscou (1986).*
- [3] *M.Brousseau, physique du solide, Masson.*
- [4] *Neil W. Ashcroft et N. David Mermin (traduction par Franck BIET et Hamid KACHKACHI), Physique des solides, EDP sciences (2002).*
- [5] *Jean Marie DORLOT, Jean Paul BAILON, Jaques MASOUNAVE, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.*

Chapitre II

Méthodes de calcul

1. Introduction :

La matière est constituée par des atomes, qu'ils sont liés les uns avec les autres par des liaisons chimiques, Le but principal de « la physique de la matière condensée » est de comprendre et exploiter les interactions entre électrons et noyaux atomiques.

Dans la mécanique quantique les propriétés d'un système sont obtenues en principe, par la résolution de l'équation *Schrödinger*, mais la solution analytique n'est peut être obtenue que dans certains systèmes simples, vu le nombre important des paramètres qu'elle contient, et dans le but de résoudre ce problème, beaucoup d'approximations ont été proposées, et les plus célèbres sont : *Hartree-Fock* (HF), elle est beaucoup utilisée en chimie quantique ; et la théorie de densité fonctionnelle (DFT), elle est beaucoup utilisée dans les calculs des solides.

On va discuter dans ce chapitre brièvement de quelques approximations

2. L'équation de Schrödinger :

L'étude des propriétés physiques d'un solide nécessite la résolution de l'équation de *Schrödinger* :

$$H\psi = E\psi \quad (II.1)$$

Où : $\begin{cases} H : \text{est l'Hamiltonien du système} \\ \psi : \text{la fonction d'onde du système} \\ E : \text{l'énergie totale du système} \end{cases}$

avec ;

$$H = \sum_{i(\text{noyaux})} -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_i} + \sum_{k(\text{électrons})} -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j(\text{noyaux})} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(\text{électrons})} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \sum_{i,k} \frac{z_i e^2}{|r_i - R_k|} \quad (II.2)$$

Les deux premiers termes sont les énergies cinétiques et les trois derniers termes sont les opérateurs énergies d'interaction noyau-noyau, électron-électron et électron-noyau.

Cette équation conduit à la détermination des états d'énergie à un électron dans un cristal, et cela était le problème fondamental de la théorie de bande.

Certains modèles simples qui nous ne sommes pas confondus avec la réalité, peuvent être résolus analytiquement :

- ✓ Particule se déplace sur un anneau.
- ✓ Particule dans un puits de potentiel rectangulaire.
- ✓ Particule dans un guide d'onde annulaire.
- ✓ Particule dans potentiel symétrie sphérique.
- ✓ Particule dans réseau unidimensionnel (potentiel périodique)

Dans les autres cas, il faut faire appel aux diverses techniques d'approximation :

- La théorie de perturbation : fournit des expressions analytiques, sous la forme asymptotiques autour d'un problème non-perturbé.
- L'analyse numérique : permet d'explorer des situations non-accessibles par la théorie de perturbation.

3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation a été publiée en 1927, par *Born-Oppenheimer* [1], les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, et par conséquent leur mouvement est beaucoup plus lent : on peut donc séparer dans la fonction d'onde les contributions électronique et nucléaire. De plus les termes dans l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés et cet opérateur s'écrit :

$$H = \sum_{k(\text{électrons})} -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i(\text{électrons})} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \sum_{i,k} \frac{z_i e^2}{|r_i - R_k|} \quad (II - 3)$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes est ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de *Schrödinger* à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions (électron-électron); c'est pour cela, elle est couplée à l'approximation de *Hartree* [2],

Donc, le problème est purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à l'approximation le nom de « adiabatique ».

4. Approximation de Hartree-Fock :

Historiquement, la première solution approchée de l'équation de *Schrödinger* est obtenue par *Hartree* en 1928 [2], en faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1; r_2; \dots; r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1; r_2; \dots; r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (II - 4)$$

Une solution à : $H\psi = E\psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité :

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (II - 5)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de *Schrödinger* à un électron :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (II - 6)$$

Où : $\left\| \begin{array}{l} V_{ext} ; \text{ est le potentiel dû aux noyaux .} \\ \phi_i : \text{ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec } \end{array} \right.$,
les autres électrons donné par l'équation de Poisson.

L'équation de *Poisson* s'écrit :

$$\nabla^2 \phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (II - 7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres, ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposée non corrélé.

En 1930, *Fock* [3] a montré que la fonction d'onde de *Hartree* viole le principe d'exclusion de *Pauli*, parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconque. Et pour l'améliorer, il faut introduire le spin. La fonction d'onde $\psi(r_1 ; r_2 ; \dots ; r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de *Slater* [4] ; on obtient alors les équations de *Hartree-Fock* [3, 5] .

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \psi_i(r) + V_{exch} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (II - 8)$$

Où : $\| V_{exch} \psi_i(r) :$ est le terme non – local d'échange ajouté,

Avec:

$$V_{exch} \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (II - 9)$$

Le système d'équation, se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde.

Dans la méthode de *Hartree-Fock*, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Elle tient compte de l'énergie d'échange, mais ignore la corrélation existante entre les électrons. L'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de fonctionnelle de la densité.

Donc, cette méthode, ne peut donc traiter que les systèmes avec un peu d'électrons comme les petites molécules. La méthode de H.F reste malgré tout un point de repère indispensable.

5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par *Hohenberg, Kohn et Sham* [6, 7]. Elle consiste en : la transformation du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toute les interactions et fournit une base théorique principale pour

la structure de bande. Ce formalisme constitue un cadre privilégié pour l'étude des propriétés électroniques de tout système atomique.

L'approche développée par *P.Hohenberg* et *W.Kohn* [7] consiste à formuler la théorie de la densité proposée par *Thomas* [8] et *Fermi* [9] par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps.

Donc, dans la DFT le problème à plusieurs corps est simplifié, car on n'a besoin de connaître toutes les fonctions d'ondes mono-électronique, mais seulement les densités électroniques.

En conséquence, l'énergie totale E , d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E = E(\rho) \quad (II - 10)$$

Hohenberg et *Kohn* [6] ont montrés que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II - 11)$$

Pour les systèmes magnétiques, la notion de spin polarisé est introduite au niveau de la forme totale de l'énergie. Donc, elle devient une fonctionnelle des deux densités du spin de l'électron (haut \uparrow , bas \downarrow).

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (II - 12)$$

L'énergie totale pour un solide est donné par :

$$E(\rho) = T(\rho) + \int V_{ext} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r') dr dr'}{|r - r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (II - 13)$$

Où:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (II - 14)$$

Et :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{ext} : \text{est le potentiel crée par les noyaux} \\ E_{Ne}(\rho) : \text{est l'énergie d'attraction électron - noyau} \\ T(\rho) : \text{est l'énergie cinétique des électrons} \\ E_{ee}(\rho) : \text{est l'énergie de répulsion des électrons} \\ E_{xc}(\rho) : \text{est l'énergie d'échange et de corrélation,} \\ \quad \text{dont l'expression exacte n'est pas connue} \end{array} \right.$$

5.2. Les équations de Kohn et Sham :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un système modèle, où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de *Kohn et Sham* [7], qui est une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi particules se déplacent. Ces équations sont données par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (II - 15)$$

Où :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (II - 16)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (II - 17)$$

$\left\{ \begin{array}{l} V_H(r) : \text{le potentiel de Hartree - Fock} \\ V_{xc}(r) : \text{le potentiel d'échange et de corrélation} \\ V_{ion}(r) : \text{le potentiel ionique, qui est une fonction locale réelle de } R \end{array} \right.$

L'énergie totale peut être déduite directement de la solution des équations de *Kohn et Sham* à l'aide de l'expression algébrique suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc} - \int V_{xc}(r) \rho(r) dr \quad (II - 18)$$

Où, la densité électronique s'écrit comme étant la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} |\psi_i|^2 \quad (II - 19)$$

Les équations de *Kohn et Sham* ne sont pas directement utilisables car la dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} , sur la densité électronique n'est pas connue.

Pour cette raison, il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} .

5.3. Approximation de densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) :

C'est la méthode la plus efficace pour la détermination du terme d'échange et de corrélation.

La LDA (*local density approximation*) qui est basée sur l'hypothèse d'un gaz uniforme d'électrons :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (II - 20)$$

Où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{xc} : \text{est l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron dans} \\ \text{un gaz d'électron uniforme} \\ E_{xc} : \text{est une énergie de fonctionnelle locale de la densité} \\ \text{électronique } [\rho(r)], \text{ c'est à dire elle dépend seulement} \\ \text{de la densité en } r. \end{array} \right.$$

Les paramétrages de l'énergie $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ les plus utilisées sont celles de *Kohn-Sham ; Hedin et al* [10] et *Perdew et al* [11], de plus cette énergie peut être décomposée en deux termes ; le terme d'échange et le terme de corrélation du LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte, conduit naturellement à LSDA (*local spin density approximation*).

L'approximation LSDA consiste à introduire les deux types de population $\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)$; ces derniers conduisent à formuler l'équation (II.20).

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr^3 \quad (II - 21)$$

Les difficultés rencontrées avec LDA, nécessitent la recherche d'autres approximations. La nouvelle approximation existante est celle du gradient généralisé GGA [12]. dans cette approximation l'énergie d'échange et corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = [\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (II - 22)$$

Différentes formules ont été proposées pour le potentiel d'échange et corrélation ; *Perdew-Ernzerhof* [13] et *Perdew et al.* [12].

5.4. La résolution de l'équation de Kohn et Sham :

La résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait d'une manière auto-cohérente (*self consistent*), c'est à dire on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de *Kohn-Sham*, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Ce cycle est décrit

dans la (fig II-1).

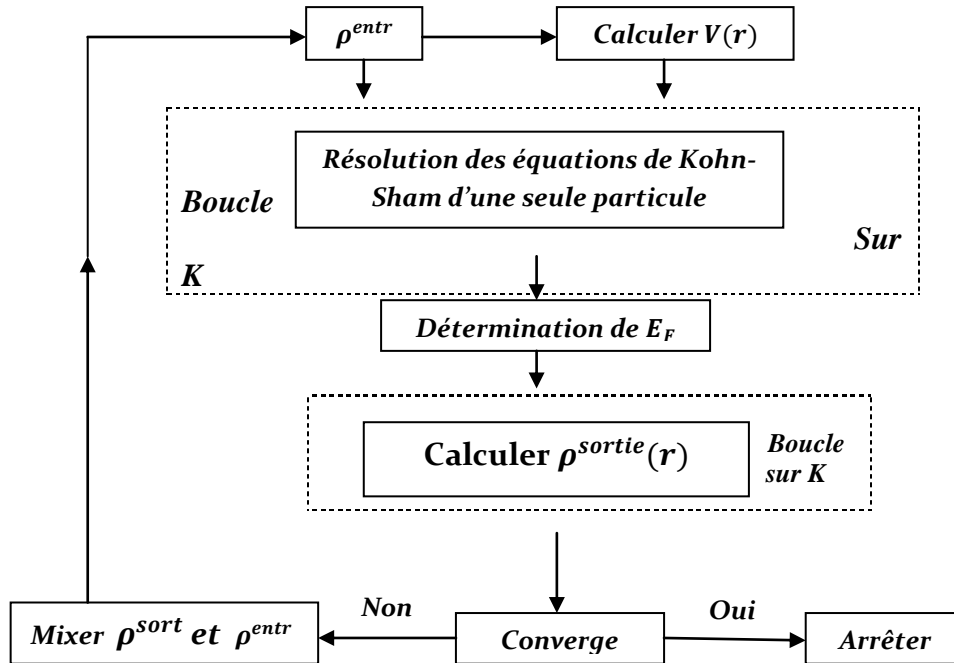


fig II-1 : Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham

6. Méthodes de calcul :

Dans le but de calculer les propriétés de l'état fondamental des matériaux, plusieurs méthodes ont été formulées.

Ces méthodes ont été classés en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes *empiriques* ; pour lesquelles, les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes *semi-empiriques* ; pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des résultats fondamentaux.
- Les méthodes *Ab initio* ; pour lesquelles, les calculs nécessitent seulement des résultats fondamentaux.

Dans le but de résoudre l'équation de *Schrödinger*, basée sur la DFT ; les chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées : Méthodes de premier principe (*Ab initio*), parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes :

- **La méthode basé sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) :** [14, 15] utilisées par exemple, pour les bandes « *d* » des métaux de transition.
- **Les méthodes des ondes planes orthogonales (OPW) :** [15, 16] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- **La méthode des ondes planes augmentées (APW) :** [17] et la méthode de la fonction de Green de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [18, 19] applicables à une plus grande variété de matériaux.

6.1. Le potentiel Muffin-tin :

L'idée générale exprimé dans cette approximation est que : le cristal est divisé en deux régions (fig II -2) :

➤ **Régions sphériques :** dans laquelle le potentiel possède la symétrie sphérique.

➤ **Régions interstitielles :** dans

laquelle le potentiel est constant. Cette approximation donne un outil efficace et simple pour résoudre l'équation de *Schrödinger*.

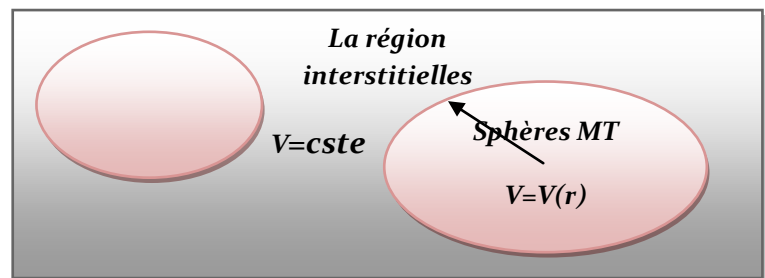


fig II-2-Le potentiel Muffin-tin

6.2. La méthode des orbitales Muffin-tin linéarisés (LMTO):

Cette approche a été développée par *Anderson* [20] c'est une l'une des méthodes utilisées pour représenter numériquement le potentiel et la densité de charge pour les solides à symétrie périodique.

Le principe de la méthode *LMTO* est basé sur l'approximation *Muffin-tin*.

À l'intérieur des sphères le potentiel utilisé est sphérique et constant ; et les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée ; par contre le potentiel utilisé à la région interstitielle est constant, et les fonctions de base sont des solutions de l'équation de *Laplace*.

➤ A l'intérieur des sphères : le potentiel est donné par une combinaison linéaire des harmoniques du réseau :

$$V_{\alpha} = \sum_h V_{\alpha,h}(r) D_{\alpha,h}(\vec{r}) \quad (II.23)$$

$\left\{ \begin{array}{l} D_{\alpha,h} : \text{sont les harmoniques du réseau invariants sous} \\ \text{les opérations du groupe ponctuel} \\ \alpha : \text{couvre toutes les sphères non équivalentes dans} \\ \text{la cellule unité} \end{array} \right.$

➤ Dans la région interstitielle : le potentiel est donnée par :

$$V_i(r) = \sum_R e^{i.G.R} V(G) \quad (II.24)$$

Les états de base sont définis par une somme de Bloch :

$$\psi_{K,\alpha,L}(r) = \sum_R e^{i.G.R} \phi_{K,\alpha,L}(r - \rho\alpha - R) \quad (II - 25)$$

$\left\{ \begin{array}{l} L : \text{représente les nombres quantiques } l \text{ et } m. \\ \rho_\alpha : \text{est la position de la } \alpha^{ieme} \text{ sphère dans la cellule unité.} \end{array} \right.$

Les orbitales Muffin-tin ϕ sont :

$$\phi_{K,\alpha,L}(r) = \begin{cases} [A\phi_{K,\alpha,L}(r_\alpha) + B\phi_{K,\alpha,L}^*(r_\alpha)]Y_L(\vec{r}) & (a) \\ [-K^{l+1}n_l(kr)]Y_L(\vec{r}) & (b) \\ \sum_{l'}^{l_{max}} \sum_{m'} [C\phi_{K,\beta,l'}(r_\beta) + D\phi_{K,\beta,l'}^*(r_\beta)]Y_{L'}(\vec{r}) & (c) \end{cases} \quad (II - 26)$$

$\left\{ \begin{array}{l} (a) : \text{représente la fonction du } \alpha^{ieme} \text{ sphère Muffin - tin à } R = 0 \\ (b) : \text{représente la fonction dans la région interstitiel} \\ (c) : \text{représente la fonction dans les autres sphères} \end{array} \right.$

Les orbitales Muffin-tin dans les sphères sont une combinaison linéaire des fonctions $\phi(r)$, solutions de l'équation semi-relativiste de Dirac, et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les coefficients A , B , C et D sont choisis de telle sorte les états de base et leurs premières dérivées soient continues. Les Y_L sont les harmoniques sphériques, et $n_l(kr)$ est les fonctions de Neumann de l'énergie cinétique k^2 .

6.3. La méthode des liaisons fortes (LCAO):

Cette méthode annonce que : les électrons qui passent la plus part du temps autour du noyau (*closed shell*) peuvent être décrit par des fonctions d'ondes très proches des fonctions d'onde atomique,

Donc :

$$[-\nabla^2 + U(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (II - 27)$$

$\parallel U(r) : \text{est un potentiel périodique exercé sur les électrons dans le cristal.}$

La résolution de l'équation (II-27) nous conduit à développer $\psi_i(r)$, Dans une base d'autres fonctions connues, et ceci peut être fait en employant les fonctions propres $\varphi_i(r)$ des états liés d'un atome libre :

$$\psi(r) = \sum_i^{\infty} C_i \varphi_i(r) \quad (II - 28)$$

Puisqu'on ne peut pas employer une base infiniment grande, en pratique, on sélectionne un certain ensemble, pas nécessairement complet de fonction, $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \dots, \varphi_l$ qui convient au problème et qui satisfait les conditions aux limites. On construit donc une combinaison linéaire de ces fonctions :

$$\psi(r) = \sum_i^l C_i \varphi_i(r) \quad (II - 29)$$

Pour un état quelconque caractérisé par une symétrie physique, l'énergie E_k d'un électron résultante des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par R_0 est donnée par :

$$E(k) = E_\alpha - \alpha - \beta \sum_{R_0} e^{i.k.R_0} \quad (II - 30)$$

E_α : c'est l'énergie de l'atome isolé .
 α : représente l'énergie électrostatique de l'électron dans l'état φ_α .
 β : est l'énergie de l'interaction entre les premiers proches voisins .

La méthode des liaisons fortes est bien adaptée au calcul des bandes profondes, moins adapté au calcul des bandes de valence et de conduction.

7. Références :

- [1] *M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).*
- [2] *D. R. Hartree, proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).*
- [3] *V. Fock,, Z. phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (12927).*
- [4] *Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.*
- [5] *J. Hafner, Acta Matter. 48, 71-92 (2000).*
- [6] *P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).*
- [7] *W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B, 140, 1133 (1965).*
- [8] *L. H. Thomas, proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).*
- [9] *E. Fermi, Zeits. F. Physik 48, 73 (1928).*
- [10] *L. Hedin, B. Lundqvist, J. Phys C 4, 2064 (1971).*
- [11] *J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).*
- [12] *J. P. Perdew, S. Burke. M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).*
- [13] *J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1922).*
- [14] *F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).*
- [15] *J.C Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", V2, Ch. 8 (1965).*
- [16] *C. Herring, phys. Rev. 57, 1169 (1940).*
- [17] *J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).*
- [18] *J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).*
- [19] *F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).*
- [20] *O.K Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).*

Chapitre III

La méthode

FP-LAPW

1. Introduction :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [1] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) [2, 3].

Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence d'abord par la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW.

2. La méthode des ondes plane augmentée (APW) :

En 1937, Slater[2, 4] a développé une nouvelle méthode dans laquelle, il a proposé une partie radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin

Selon cette approximation, la cellule unitaire sera divisée en deux types de régions ;

- La première région ; est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- La deuxième région (interstitielle) ; le potentiel est constant et les fonctions d'ondes considérées sont des ondes planes.

Par conséquent, deux différentes bases sont utilisées. Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT} \\ \phi^{(2)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} U_l(\epsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (III.1)$$

- || R_{MT} : le rayon de la sphère *Muffin - tin*.
- || Ω : le volume de la cellule élémentaire.
- || C_G et A_{lm} : sont les coefficients de développement.
- || $Y_{lm}(\theta, \phi)$: sont les harmonique sphériques.
- || $U_l(\epsilon, r)$: sont les fonctions radiales déterminées par la résolution de l'équation de Shrodinger.

Donc, on peut déterminer les fonctions $U_l(\epsilon, r)$ par :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) \quad (III - 2)$$

La solution $U_l(\varepsilon, r)$ dépend de l'énergie ε de l'état considéré, comme paramètre, et comme il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (III-2) pour chaque valeur de ε et une seule condition aux limites : les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées. Donc il n'y a aucune condition imposée au paramètre ε , et les coefficients A_{lm} sont aussi arbitraires. La recherche des coefficients A_{lm} , se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{g}|\vec{r}) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (III - 3)$$

|| $|\vec{k} + \vec{g}|, \theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}$: sont les coordonnées sphériques du vecteur $\vec{k} + \vec{g}$
 || $j_l(x)$: est la fonction de Bessel sphérique

L'égalité des coefficients des harmoniques correspondantes dans le développement (III-3) et ceux de la deuxième équation de (III-1) pour : $r = r_{MT}$ conduit à l'expression de A_{lm} suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II - 4)$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (III-1), on aura :

$$\phi_{\vec{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{l,m} i^l \frac{J_l(|\vec{k} + \vec{g}|\vec{r}_s)}{U_l(\varepsilon, r_s)} U_l(\varepsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (II - 5)$$

La solution (III-1) est appelée l'onde plane augmentée, et elle satisfait la condition de périodicité de *Bloch*.

A l'intérieur des sphères $\phi^{(2)}(r)$ représentent des solutions de l'équation de *Schrödinger*, mais dans la région interstitielle $\phi^{(1)}(r)$ ne satisfait pas cette dernière, par conséquent la fonction $\phi_{\vec{g}}(\vec{r})$ ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier. Pour résoudre ce problème, la solution de l'équation de *Schrödinger* va être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées $\phi_{\vec{g}}(\vec{r})$:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \phi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (III - 6)$$

Les coefficients $b_{\vec{g}}$ sont déterminés de telle façon que la fonction $\psi_k(\vec{r})$ doit satisfaire l'équation de *Schrödinger*. Dans le but de calculer l'énergie ε par la méthode variationnelle, on utilise les fonctions d'ondes (III-6).

A partir de la fonctionnelle Λ et des conditions de minimisation, on peut obtenir les valeurs propres de l'équation de *Schrödinger* :

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^*) d\vec{r} \quad (III - 7)$$

Avec :

$$L = \nabla \psi \nabla \psi^* + U \psi^* \psi \quad (III - 8)$$

En substituant dans l'équation (III-1), on obtient une forme quadratique pour les coefficients $b_{\vec{g}}$, et par minimisation de la fonctionnelle Λ [$\delta\Lambda = 0$], on arrive à un système d'équations linéaires homogènes algébriquement :

$$\sum_{\vec{g}'} [L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}] b_{\vec{g}} = 0 \quad (III - 9)$$

La résolution de ce système, donne naissance à une équation séculaire qui est utilisée dans la détermination des valeurs propres de ε en fonction de vecteur k :

$$\det[L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}] = 0 \quad (III - 10)$$

$$\text{avec} \left\{ \begin{array}{l} L_{\vec{g}\vec{g}'} = \int_{\Omega_0} (\nabla \phi_{\vec{g}}^* \phi_{\vec{g}'} + U \phi_{\vec{g}}^* \phi_{\vec{g}'}) d\vec{r} \\ S_{\vec{g}\vec{g}'} = \int_{\Omega_0} \phi_{\vec{g}}^+ \phi_{\vec{g}'} d\vec{r} \end{array} \right. \quad (III - 11)$$

$$(III - 12)$$

Dans l'équation (III-1), l'intégration se fait sur le volume de la cellule élémentaire Ω_0 , mais on peut le subdivise en deux parties, l'intégration sur le volume des régions interstitielles et l'intégration sur le volume des sphères : $\Omega_{MT} = \frac{3}{4} \pi r_{MT}^3$.

L'intégrale sur le volume de la région interstitielle est :

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_s} (\nabla \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \nabla \phi_{\vec{g}}^{(2)} - \varepsilon \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \phi_{\vec{g}}^{(2)}) dr = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \left(\delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi r_{MT}^3 j_1(|g - g'| r_{MT})}{\Omega_0 |g - g'|} \right) \quad (III - 13)$$

Dans la région sphérique, on fait appel à la formule de *Green* qui permet le passage de l'intégrale sur le volume sur la surface :

$$\int_{\Omega_0} (\nabla \phi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \phi_{\vec{g}}^{(1)} + (U - \varepsilon) \phi_{\vec{g}}^{(1)*} \phi_{\vec{g}}^{(1)}) dr = \int_{\Omega_s} \phi_{\vec{g}}^{(1)*} (-\nabla^2 + U - \varepsilon) \phi_{\vec{g}}^{(1)} d\vec{r} + \int_{\Sigma} \nabla \phi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \phi_{\vec{g}}^{(1)} d\vec{r} \quad (III - 14)$$

|| Σ : est la surface de la sphère.

L'intégrale sur la surface peut être donnée sous la forme :

$$\frac{4\pi}{\Omega_0} r_{MT}^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}|r_{MT}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}'|r_{MT}) L_l(\varepsilon, r_{MT}) \quad (III - 15)$$

$P_l(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'})$: est le polynôme de Legendre
 $\theta_{\vec{g}\vec{g}'}$: est l'angle entre le vecteur $(\vec{k} + \vec{g})$ et le vecteur $(\vec{k} + \vec{g}')$

Et :

$$L_l(\varepsilon, r_s) = \left[\frac{d}{dr} \ln U_l(\varepsilon, r) \right]_{r=r_s} \quad (III - 16)$$

La sommation des équations (III-13) et (III-15) nous donne une expression simplifiée pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (III-10) :

$$(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \quad (III - 17)$$

où :

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = \frac{4\pi}{\Omega_0} r_s^2 \left\{ \begin{array}{l} -[(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \frac{j_l(|\vec{g} - \vec{g}'|r_s)}{|\vec{g} - \vec{g}'|} \\ + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}|r_s) j_l(|\vec{k} + \vec{g}'|r_s) L_l(\varepsilon, r_{MT}) \end{array} \right\} \quad (III - 18)$$

Dans les équations (III-17) et (III-18), le système d'équation (III-9) prend la forme :

$$\left[(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon \right] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (III - 19)$$

Les fonctions d'onde peuvent être déterminées à partir du système d'équation linéaire homogène (III-19). En annulant le déterminant de cette équation, on obtient l'équation séculaire (II-10) :

$$\det \left[\left[(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon \right] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \right] = 0 \quad (III - 20)$$

L'équation (III-20) est utilisée pour déterminer le spectre des valeurs propres de l'énergie d'électron $\varepsilon(\vec{k})$, on donne une valeur à \vec{k} , puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de ε donnée, puis on fait varier ε pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de ε trouvées pour les différentes valeurs de \vec{k} forment la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$.

3. Limite de la méthode APW :

Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (cfc, hcp, ect...).

Mais, dans son application quelques difficultés sont rencontrées :

- Si le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel : cela entraîne un manque de liberté variationnel, comme les *APW* ne sont pas des solutions de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère que pour $E = E_l$, et cela qui implique l'impossibilité d'obtenir toutes les énergies à un point fixe (k) à partir d'une seule diagonalisation.
- Les $U_l(r)$ apparaissent dans le dénominateur des coefficients A_{lm} , cependant il ya des valeurs de l'énergie pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère causant ainsi un découplage des ondes planes. C'est qu'on appelle le problème de l'asymptote.

4. La méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisés (FP-LAPW) :

4.1. Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

En 1975 *Anderson* [5] a proposé la méthode LAPW, pour résoudre le problème de l'asymptote rencontré dans la méthode APW.

En modifiant les fonctions de la base, il a ajouté à la fonction radiale sa première dérivée par rapport à l'énergie dans la région sphérique, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (III - 21)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (III - 22)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (III - 23)$$

|| Les coefficients B_{lm} sont déterminés de la même manière que celle utilisée pour obtenir les coefficients A_{lm} .

A l'intérieur des sphères les fonctions LAPW décrivent l'état du système mieux que les fonctions APW. Dans le cas où E_l diffère un petit peu de l'énergie de bande, une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, et on peut écrire :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (III - 24)$$

Mais avec cette procédure on perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW ; les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont de l'ordre $((\varepsilon - E_l)^2)$ et $((\varepsilon - E_l)^4)$ respectivement.

4.2. La linéarisation :

Les énergies de linéarisation E_l jouent un rôle très important dans la méthode LAPW, lorsque E_l est égale à l'énergie de la bande considéré LAPW se réduit à APW, le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés : *les états semi-cœur* pose un problème et les calculs vont échouer. Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont les orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire. Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant des états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base LAPW et les états du cœur, et il apparait ce qu'on appelle la bande fantôme (Ghost-band) dans le spectre de l'énergie. La meilleure solution à ce problème est d'utiliser un développement en orbitales locale [5], mais cette solution n'est pas disponible dans les codes. Une autre solution consiste à augmenter les rayons des sphères Muffin-tin.

4.3. Détermination des fonctions de base :

Comme nous avons vu dans la section précédente, la méthode LAPW utilise différentes représentations pour les différentes régions. La construction des fonctions de bases de cette méthode revient à déterminer :

- ✓ Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$
- ✓ Les coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Remarquons aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

4.3.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions $U_{lm}(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de *Schrödinger*, avec un potentiel à symétrie sphérique et une énergie E_l ;

→ Si on utilise les unités atomiques on a :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (III - 25)$$

|| $V(r)$: est la coposante sphérique du potentiel dans la sphère
Muffin-tin pour $l = 0$.

→ En appliquant les conditions aux limites $rU_l(0) = 0$; la dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (III - 26)$$

→ Les solutions radiales doivent être normalisées dans la région Muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (III - 27)$$

$U_l(r)$ Est une solution inhomogène (II-26) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (III - 28)$$

→ A partir de la condition de normalisation (III-27) il est évident que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (III - 29)$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée,

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (III - 30)$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (III - 31)$$

Avec ;

$$\left\{ \begin{array}{l} U_l'(E, r) = \left[\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right] \text{ et} \\ U_l' = \left[\frac{\partial U(E, r)}{\partial E} \right] \end{array} \right.$$

Cette équation est pour déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ numériquement, et la fonction $U_l(r)$ peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \dots \dots \quad (III - 32)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l , en particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon *Anderson* quand :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III} - 33)$$

Si le choix n'est pas disponible, plusieurs options sont disponibles :

1. Utiliser plusieurs fenêtres d'énergie, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appropriée à chaque état.
2. Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
3. Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

4.3.2. Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère Muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [6], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace de k [7].

Donc pour traiter les effets relativistes, les équations (III-26) et (III-27) doivent être remplacées par les équations de *Dirac* et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

→ L'Hamiltonien de *Dirac* est donné par :

$$H_D = c \cdot \alpha \cdot p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{III} - 34)$$

c : la vitesse de la lumière.
 p : l'impulsion.
 m : la masse de l'électron.
 α, β : sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{III} - 35)$$

σ : est la matrice de spin de Pauli.

→ Si les ψ 's sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix}$$

ϕ, χ : sont appelées respectivement la grande et la petite composante de la fonction d'onde.

→ L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (III - 36)$$

$$c(\sigma.p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (III - 37)$$

A partir de ces équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p) \left[1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right]^{-1} (\sigma.p)\phi + V\phi = \varepsilon.\phi \quad (III - 38)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left[1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right]^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (III - 39)$$

Avec :

$$p.V = V.p - i\hbar.\nabla V \quad (III - 40)$$

Et :

$$(\sigma.\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma.\nabla p) + ip[\nabla, p] \quad (III - 41)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla V.\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (III - 42)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III-42) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L}, \vec{s}) \right] \phi = \varepsilon\phi \quad (III - 43)$$

Les deux premiers termes correspondant à l'équation de *Schrödinger* non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de *Darwin* [6] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de *Dirac* à l'intérieur de la sphère devient :

$$\psi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \cdot \chi_{k\mu} \\ -if_k \cdot \sigma_r \cdot \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (III - 44)$$

Et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left[\frac{k-1}{r} \right] f_k \quad (III - 45)$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = -\frac{(k+1)}{r} g_k + 2Mc f_k \quad (III - 46)$$

Avec ;

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (III - 47)$$

|| k : est le nombre relativiste donné par l et j , et $\chi_{k\mu}$ est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (III-45) et (III-46) donne :

$$\left(\frac{-1}{2m}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r} g_k \right] - \frac{V' g_k'}{4M^4 c^2} + V g_k - \frac{k+1}{r} \frac{V' g_k'}{4M^4 c^2} = E g_k \quad (III - 48)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k = l$ ou $k = -(l+1)$) est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par *Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al [7]*. dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (III - 49)$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III-46) :

$$f_k = \phi_k \frac{1}{2Mcr} (k+1) g_k \quad (III - 50)$$

A partir de l'équation (III-48), en (III-35) négligeant le dernier terme et en remplaçant g_k' par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_l' = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_l \quad (III - 51)$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (III-49) et (III-50) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de *Dirac* :

L'équation (III-44) devient :

$$\psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_r \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (III - 52)$$

Et l'équation (III-52) s'écrit avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma L \right) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (III - 53)$$

|| χ_s : est l'opérateur de spin non relativiste (*spin - haut, spin - bas*)

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-50) et

(III-51) Louks [8] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = r g_l \\ Q_l = r C \phi_l \end{cases} \quad (III - 54)$$

Qui donne :

$$P_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (III - 55)$$

$$Q_l' = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (III - 56)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisé pour l'équation de *Schrödinger* non-relativiste en utilisant la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{1}{\left(\frac{2Z}{c}\right)} \left(\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c}\right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right) \quad (III - 57)$$

Le terme du spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II-56). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non-relativiste, soit :

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (III - 58)$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (III - 59)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (III-27) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la surface, la composante f_l disparaît et il ne reste que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms|l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r}V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (III - 60)$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (III - 61)$$

Avec ;

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left[g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right] \quad (III - 62)$$

Et ;

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right) \left[2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right] \quad (III - 63)$$

→ En résumé, le deuxième terme dans l'équation (III-60) et (III-62) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait d'utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

4.3.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminées, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées d'être continues aux limites des sphères Muffin-tin [7, 9].

→ Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

➤ Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \Omega^{1/2} e^{ik_n r} \quad (III - 64)$$

Avec : $\|k_n \equiv k + K_n$

➤ Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] \cdot Y_{lm}(r) \quad (III - 65)$$

$\| \Omega$: est le volume de la cellule élémentaire.
 $\| k$: le vecteur d'onde.
 $\| k_n$: c'est un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface à la sphère de Muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [7].

$$\phi(K_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) \cdot Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (III - 66)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) a_l(K_n) \quad (III - 67)$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(K_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (III - 68)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) b_l(K_n) \quad (III - 69)$$

$$b_l(K_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(K_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (III - 70)$$

Et, compte tenu de l'équation (II-31), les équations (III-67), (III-68), (III-69), (III-70) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) a_l(K_n) \quad (III - 71)$$

$$a_l(K_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (III - 72)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) b_l(K_n) \quad (III - 73)$$

$$b_l(K_n) = [U'_l j_l(\dot{n}) - U_l j'_l(n)] \quad (III - 74)$$

||où : $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

La méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

4.4. La densité de charge et le potentiel :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* [10], il faut faire un choix judicieux pour le potentiel effectif, qui comprend le terme coulombien $V_c(r)$ et le terme d'échange et corrélation.

De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous les électrons (*Full-Potential*) [11] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (III - 75)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin-tin.

L'utilisation de la symétrie du réseau est fructueuse dans la représentation de la densité de charge et du potentiel, et aide beaucoup à simplifier et réduire le temps de calcul.

Dans la méthode LAPW on ne considère que la densité de charge :

- ✓ Possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères.
- ✓ Possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.
- ✓ La densité est une quantité réelle.
- ✓ est identique à l'intérieur des atomes équivalents.

Pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

4.4.1. La construction des étoiles (Stars) :

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star) du vecteur d'onde :

Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iR.G.(r-t_r)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m.G.r} \quad (III - 76)$$

où

R	: sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.
N_{op}	: est le nombre des opérations du groupe d'espace .
m_s	: est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à N_{op} .
φ_m	: est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

De ce qui précède on tire les conclusions suivantes :

→ Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.

- ✓ Pour un réseau de haute symétrie on a plus d'étoiles que d'onde plane.
- ✓ Toutes les composantes de l'étoile ont la même $|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste.
- ✓ Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

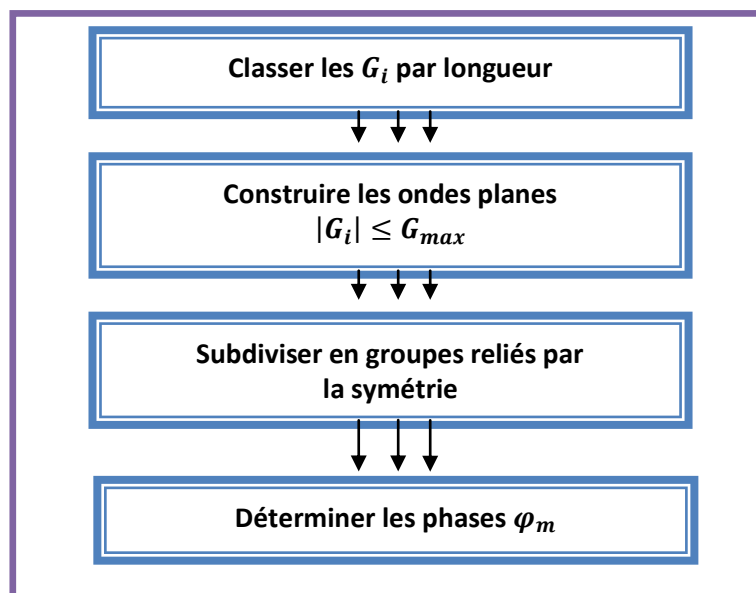


fig III.1. Construction des étoiles

Les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{III} - 77)$$

où Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes dont le vecteur d'onde est inférieur ou égal à celui de la coupure G_{max} est construite dans l'espace réciproque. on examine tous les G_i , on les classe dans des listes selon leur longueur (sachant que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\left(\frac{R}{t}\right)r = Rr + t \quad (\text{III} - 78)$$

Donc :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{III} - 79)$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment G et RG .

4.4.2. La construction des harmoniques du réseau :

Les harmoniques du réseau K_v sont les harmoniques sphériques symétriques utilisées pour la représentation sphérique. Elles sont référencées au centre de la sphère en question, puisqu'elles sont construites en respectant la symétrie du site.

Les harmoniques du réseau s'expriment sous la forme :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (III - 80)$$

où $\parallel R_\alpha$: est la position du centre de l'atome α .

Les coefficients $C_{v,m}^\alpha$ sont déterminés de telle sorte que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondant au site considéré et qu'elles soient orthogonales.

Les K_v sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (III - 81)$$

$\parallel \alpha, \beta, \gamma$: sont les angles d'Euler.
 $\parallel p$: est le déterminant de R qui prendre l'une des deux valeurs ± 1 .

Notons que, l'harmonique du réseau $l = 0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément autant que la densité de charge et le potentiel est presque sphérique au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec $l \neq 0$ peuvent être négligées.

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (III - 82)$$

Avec ;

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')(l-m')]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \left[\cos \frac{B}{2} \right]^a \left[\sin \frac{B}{2} \right]^b \quad (III - 83)$$

où $\parallel a = 2l + m - m' - 2t$
 $\parallel b = 2l + m' - m$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur. Les harmoniques du réseau sont obtenus par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les R .

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R) & M \geq 0 \\ \sum_R i[D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (III - 84)$$

Les C_m^M sont les coefficients de *Gramm-Shmidt* orthogonalisés, et ceux ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les C_v , où v est juste un nombre séquentiel des C_m^M restant.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale r_i , la même que celle des fonctions d'ondes. Pour une présentation exacte il faut utiliser un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement, on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_j e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \quad (III - 85)$$

Avec le dernier point de maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est atteint avec $\delta_x \approx 0.03$. L'utilisation de cette maille est particulièrement pratique pour l'intégration des équations différentielles.

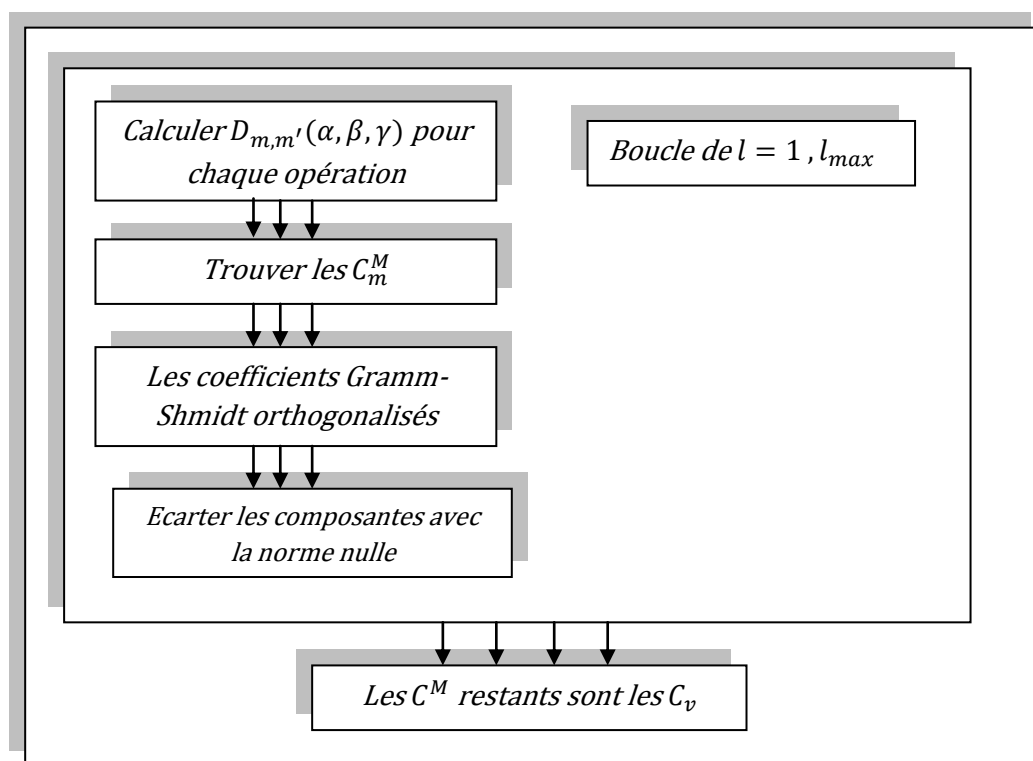


fig III-2 la construction des harmoniques du réseau

4.4.3. Le potentiel coulombien :

Le terme coulombien est la sommation du potentiel de *Hartree* et du nucléaire. $V_c(r)$ Est déterminé par l'équation de *Poisson* à partir de la densité de charge $\rho(r)$.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (III - 86)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [7], basée sur deux observations :

1. La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de *Poisson* se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de *Fourier*.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (III - 87)$$

Les ondes planes e^{iGr} sont exprimées en termes des fonctions de *Bessel* j_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (III - 88)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l[|G| \cdot |r - r_\alpha|] Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (III - 89)$$

où $\left\| \begin{array}{l} r : \text{est condonnée radiale,} \\ r_\alpha : \text{est la position de la sphère } \alpha. \\ R_\alpha : \text{est le rayon de la sphère.} \end{array} \right.$

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (III - 90)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (III - 91)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_{lm} C_{v,m} Y_{lm}(r) \quad (III - 92)$$

|| $K_v(r)$: sont les harmoniques sphériques
symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc ;

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (III - 93)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{Re} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad (III - 94)$$

où || $\rho_v(r)$: sont les parties radiales de la densité de charge.

4.4.4. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'équation de *Kohn-Sham* le potentiel effectif V_{eff} contient le terme du potentiel d'échange et corrélation. Au contraire du terme de coulomb ce terme va être calculé dans l'espace réel, puisqu'il est linéaire et diagonal dans cet espace.

Donc le problème revient à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel V_{eff} puis transformer à nouveau dans la représentation de LAPW. Cette procédure est illustrée dans la **fig III-4**.

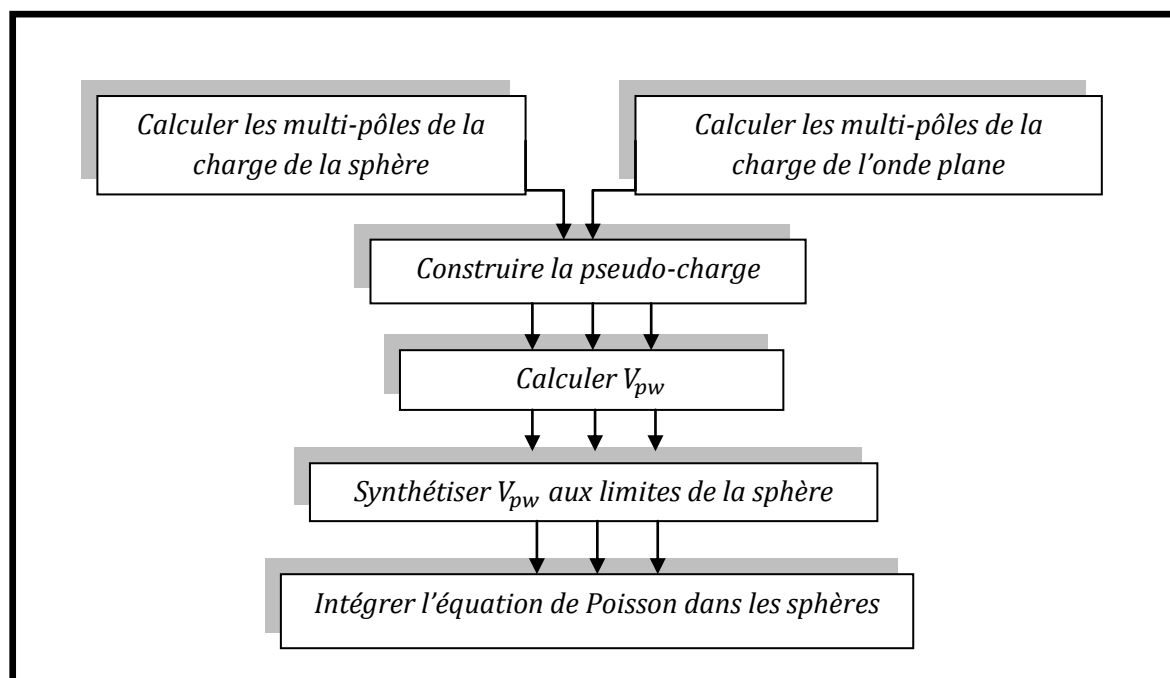


fig III-3 : la résolution de Poisson par la méthode de pseudo-charge

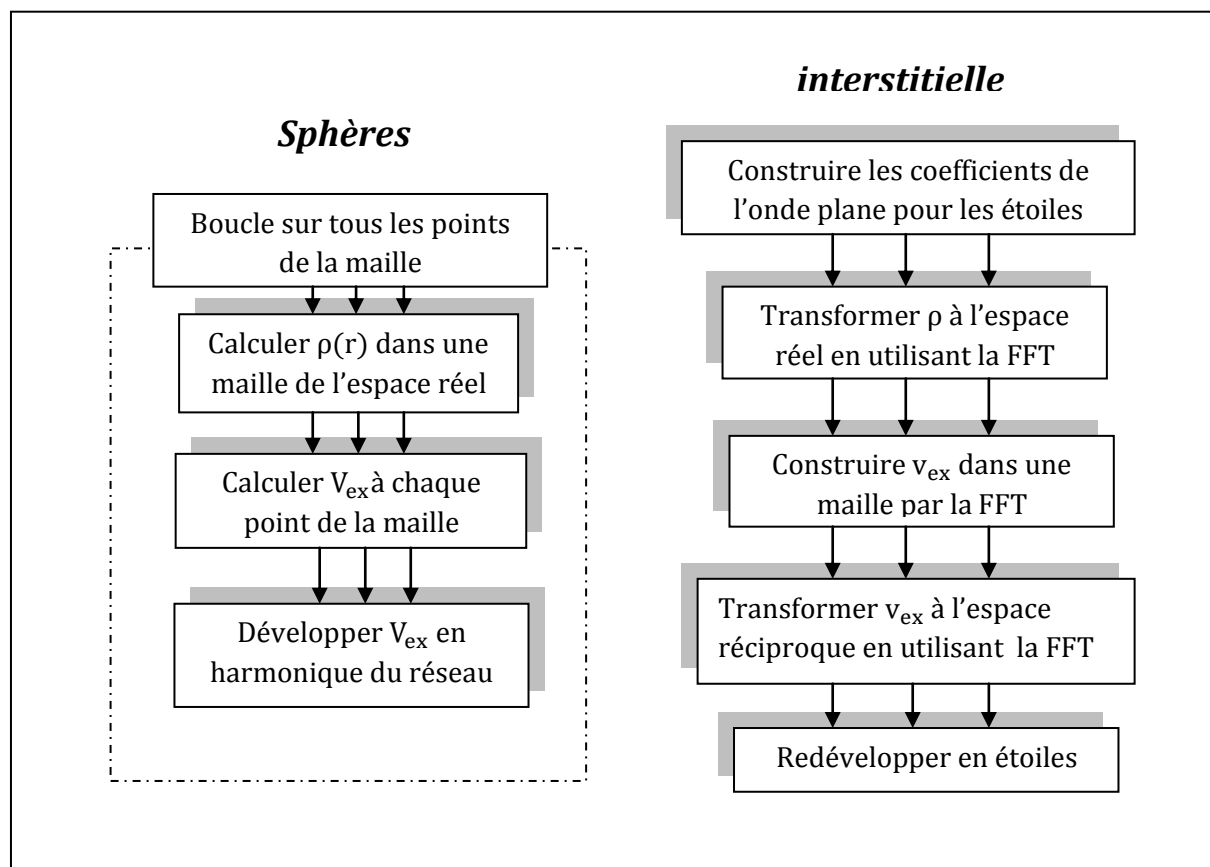


fig III-4 : le potentiel d'échange et corrélation

4.5. Les équations variationnelles :

Comme dans la méthode APW, la résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait par la méthode variationnelle en utilisant la résolution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (III - 95)$$

qui satisfait à la fois aux conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères Muffin-tin. La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (III - 96)$$

Revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$, sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'S} \rangle \quad (III - 97)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (III - 98)$$

où :

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (II - 99)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (II - 100)$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, le premier terme correspond à la région interstitielle, et le deuxième terme correspond à la région sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles, T est l'opérateur énergie cinétique, $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de *Fourier* est égal à zéro dans la région sphérique et un dans la région interstitielle, le second terme représente la somme de l'Hamiltonien H et un potentiel non sphérique V^{NS} .

Pour profiter de l'opération de la symétrie d'inversion, on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion, cela simplifier beaucoup les calculs en rendant les matrices H et S des matrices réelles symétriques.

Donc, en résumé on a trois termes qui contribuent aux éléments des matrices, des termes sphériques, interstitiels et non sphériques.

4.6. La structure du code Wien2k :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. Cette méthode est implémentée dans le code de calcul Wien2k développé par Blaha et ses collaborateurs[7]. Wien2k est écrit en Fortran90 et exige le système d'exploitation Linux. Les tâches de ces différents programmes sont représentées sur la **figure II-5**. Le calcul se fait en trois étapes :

4.6.1. L'initialisation :

Après que les deux dossiers d'entrée de base aient été créés (*case.inst* et *case.struct*), l'initialisation du calcul est faite par une série des programmes.

NN : calcul la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée et aide aussi à déterminer les rayons atomiques du sphère Muffin-tin.

LSTART : donne les densités atomiques et détermine comment les orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande.

SGROUP : calcul les groupes spatial et ponctuel pour la structure donnée.

SYMMETRY : génère à partir le dossier *case.struct* des opérations de symétrie de groupe expansions LM pour les harmoniques de réseau et les matrices locales de rotation.

KGEN : génère une maille de K dans la zone de Brillouin.

DSTART : engendre une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomique produites dans **LSTART**.

4.6.2. Le cycle auto-cohérent (SCF) :

Après que l'initialisation est établit, il faut lancer un cycle auto-cohérent SCF. Ceci est exécuté à travers un script, avec les options désirées. Le SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité calculée par **DSTART**.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule la densité et les états du cœur.

Le calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes suivants :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 :_ génère la densité de charge.

TETRA : détermine la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

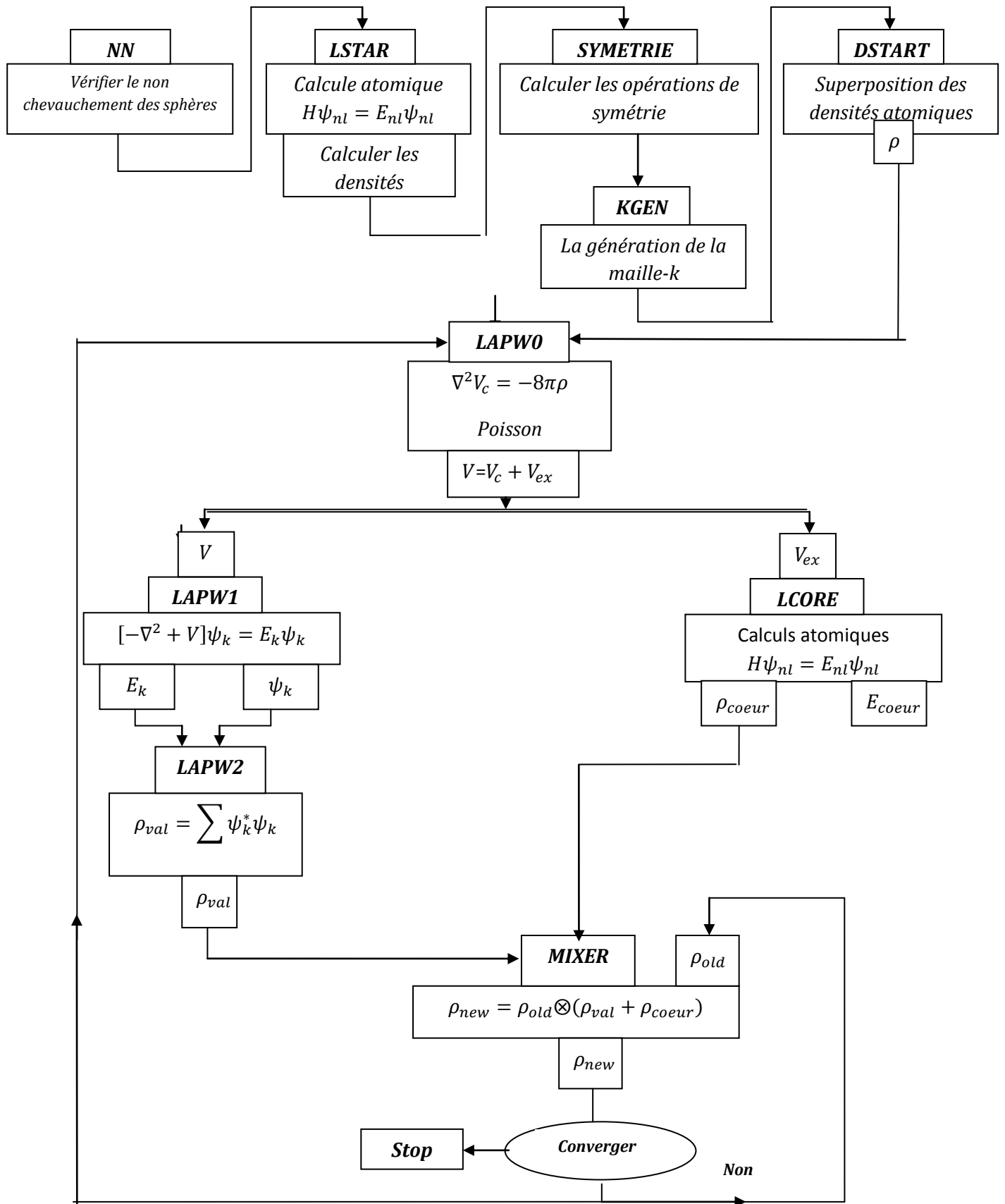


Figure III-5 : les programmes du code Wien2k

5. Références :

- [1] *D. Singh, "Planes waves, pseudopotentials and LAPW method", Klumer academic Publishers (1994).*
- [2] *J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).*
- [3] *J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).*
- [4] *J.C. Slater, Methods of computational Physics, Vol. 8, B. Adler, S Frenbach and Rotenberg, eds (Academic, New York, 1968).*
- [5] *O.K Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).*
- [6] *P. Novak, "calculation of spin-orbit coupling", institute of physics, Cukrovarnick 10, 1625 Praha 6, Czech Republic.*
- [7] *El-haj Hassan. Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, thèse de Doctorat Metz 2000.*
- [8] *T. L. Louks, "The Augmented Plane Wave Method" (Benjamin, New York) (1967).*
- [9] *P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, S. B. Trickey, compt. Phys. Commun, (Wien2k c'est la mise à jour du code Wien).*
- [10] *W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B, 140, 1133 (1965).*
- [11] *Max Peterson, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Sheffler. P. Blaha, K. Schwarz, computer physics Communication 126, 294 (2000).*

Chapitre IV

Propriétés thermodynamiques

1. Introduction :

Les calculs *Ab initio* comme il a été notifié dans les chapitres précédents précisent les équations d'états (EOS), les propriétés thermodynamique et les diagrammes de phase, et elles sont applicable dans beaucoup de domaines : géophysique, et dans les recherches avancées sur la matière.

L'un des plusieurs avantages de ces calculs : est la facilité de calculer les propriétés d'un cristal sous des conditions extrêmes de pression ou de température ; est cela ne peut pas être modélisées par des moyen expérimentaux.

En effet ;

L'effet de la pression peut être calculé par une simple compression de la géométrie du cristal ;

et l'effet de température à l'intérieur du cristal est dû aux degrés de liberté vibrationnelles, il existe deux méthodes principaux pour l'intégration de la température dans un cristal théorique :

- *La dynamique moléculaire* [1] est parfaitement adapté pour les situations proches de la limite classique, ou lorsque la température proche de la température de fusion.
- *L'approximation quasi-harmonique (AQH)* [2] c'est une approximation anharmonique et elle est basée sur l'approximation harmonique et, elle est utilisable lorsque la température est proche de la température de *Debye*.

L'AQH a rencontré une progression remarquable dans ces dernières années, surtout après l'évolution des méthodes de calcul des relations de dispersion vibrationnelle d'un phonon. En particulier, la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] ; avec cette théorie il est possible de donner une prédiction de l'équation d'état ou trouver les propriétés thermodynamiques.

On va utiliser dans ce qui suit un code nommé *GIBBS2* [4] , c'est un programme dans laquelle plusieurs variétés de l'approximation (AQH) sont implantées. Mais, en premier lieu en va discuter brièvement de quelques notions de base sur l'approximation harmonique et anharmonique et ces applications.

2. L'approximation harmonique :

Si nous avons un ion dans un cristal ; il est évident qu'il est indexé dans le réseau de Bravais par son site R autour duquel il oscille (fig IV-1). Nous notons la position de l'ion dont la position moyenne est R par $r(R)$ (fig IV-2) ;

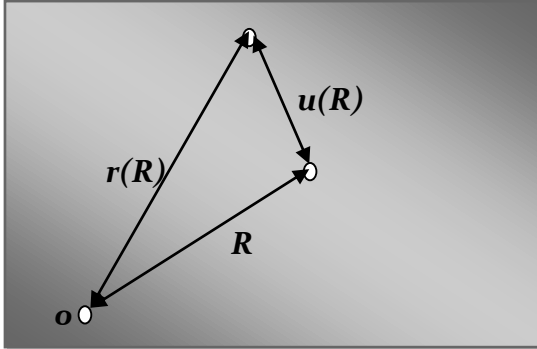


fig IV-2 réseau de Bravais de points représentés par les vecteurs R .

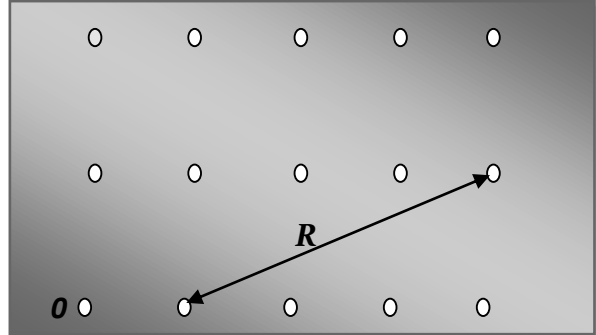


fig IV-1 relation entre le vecteur R et la position $r(R)$ et le déplacement $u(R)$.

Si l'approximation du réseau statique était valable, c'est-à-dire si chaque ion était stationnaire sur son site du réseau de Bravais ; on aurait $r(R) = R$. Dans le cas plus réaliste, $r(R)$ dévie de sa valeur moyenne R , et l'on peut écrire à un instant donné :

$$r(R) = R + u(R) \tag{IV - 1}$$

Où $u(R)$: est la déviation par rapport à l'équilibre de l'ion dont le site d'équilibre est R .

Nous continuons à supposer qu'une paire d'atomes séparés par r ajoute une contribution $\phi(r)$ à l'énergie potentielle du cristal ($\phi(r)$).

Alors, l'énergie potentielle totale du cristal serait tout simplement égale à la somme des contributions de toutes les paires distinctes :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \phi(R - R') = \frac{N}{2} \sum_{R \neq 0} \phi(R) \tag{IV - 2}$$

Cependant, si nous tenons compte du fait que l'atome dont la position moyenne est R se trouve, de manière générale, en une position $r(R) \neq R$, nous devons remplacer (IV-2) par :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \phi(r(R) - r(R')) = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \phi(R - R' + u(R) - u(R')) \tag{IV - 3}$$

Par conséquent, nous sommes en face à un problème dynamique (ou de mécanique statistique) régi par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_R \frac{P(R)^2}{2M} + U \quad (IV - 4)$$

Où : $\left\| \begin{array}{l} P(R) : \text{est la quantité de mouvement de l'atome} \\ \quad \quad \quad \text{dont la position d'équilibre est } R. \\ M : \text{la masse molaire.} \end{array} \right.$

2.1. Aspect théorique de l'approximation harmonique :

Si les $u(R)$ sont petits, on peut alors développer l'énergie potentielle U autour de sa valeur d'équilibre, en utilisant la forme tridimensionnelle de Taylor :

$$f(r + a) = f(r) + a \cdot \nabla f(r) + \frac{1}{2} (a \cdot \nabla)^2 f(r) + \frac{1}{3!} (a \cdot \nabla)^3 f(r) + \dots \quad (IV - 5)$$

Nous appliquant ceci à chacun des termes de (VI-3), avec $r = R - R'$ et $a = u(R) - u(R')$, on trouve :

$$U = \frac{N}{2} \sum \phi(R) + \frac{1}{2} \sum_{R,R'} (u(R) - u(R')) \cdot \nabla \phi(R - R') + \frac{1}{4} \sum_{R,R'} [(u(R) - u(R')) \cdot \nabla]^2 \phi(R - R') + O(u^3) \quad (IV - 6)$$

Le coefficient de $u(R)$ dans le terme linéaire est simplement :

$$\sum_R \nabla \phi(R - R') \quad (IV - 7)$$

Cependant, ceci n'est rien d'autre que l'opposé de la force exercé sur l'atome en R par tous les atomes, lorsque chacun d'eux est placé dans sa position d'équilibre. Il doit donc s'annuler, puisqu'aucune force ne s'exerce sur aucun atome à l'équilibre.

Puisque le terme linéaire de (IV -2) s'annule, la première correction non nulle à l'énergie potentielle est donnée par le terme quadratique. Dans l'approximation harmonique, seul ce terme est retenu, et on écrit l'énergie potentielle sous la forme :

$$U = U^{sta} + U^{harm} \quad (IV - 8)$$

Où $\| U^{sta} : \text{est l'énergie potentielle d'équilibre (statique).}$

et :

$$U^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{R,R' \\ \mu,\nu=x,y,z}} [u_\mu(R) - u_\mu(R')] \phi_{\mu\nu}(R - R') [u_\nu(R) - u_\nu(R')]$$

$$\phi_{\mu\nu}(r) = \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \quad (IV - 9)$$

Puisque U^{eq} est une constante (c'est-à-dire, indépendante des u et des P), on peut l'ignorer dans de nombreux problèmes dynamique, et l'on fait fréquemment comme si l'énergie potentielle totale était donnée uniquement par U^{harm} .

L'approximation harmonique constitue le point de départ de toutes les théories de la dynamique du réseau. Les autres corrections de , en particulier celles d'ordre trois et quatre en u , sont appelés : **termes anharmonique**, et sont d'une importance considérable pour la compréhension de nombreux phénomènes physique, comme nous le verrons dans ce qui suit. Elles sont généralement traitées comme des petites perturbations du terme harmonique dominant.

On écrit alors, l'énergie potentielle harmonique sous la forme générale :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{R,R' \\ \mu,\nu}} u_\mu(R) D_{\mu\nu}(R - R') u_\nu(R') \quad (IV - 10)$$

2.2. Chaleur spécifique d'un cristal classique : loi de Dulong et Petit :

Ayant abandonné l'approximation du réseau statique, nous ne pouvons plus évaluer les propriétés d'équilibre, en supposant simplement que chaque ion reste immobile sur son site R du réseau de *Bravais*. Maintenant, nous devons prendre la moyenne sur toutes les configurations ioniques possibles. En donnant à chaque configuration ou état, un poids proportionnel à $e^{-\frac{E}{k_B T}}$, où E : est l'énergie de l'état.

Par conséquent, si nous traitons le cristal classiquement, sa densité d'énergie thermique est donné par:

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H}}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} \quad \text{tel que;} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (IV - 11)$$

Où nous avons utilisé une notation compacte dans laquelle $d\Gamma$ représente l'élément de volume de l'espace des phases du cristal :

$$d\Gamma = \prod_R du(R) dP(R) = \prod_{R,\mu} du_\mu(R) dp_\mu(R) \quad (IV - 12)$$

Nous pouvons aussi écrire (IV -10) sous une forme plus utile :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H} \quad (IV - 13)$$

Dans l'approximation harmonique, on peut extraire la dépendance en température de l'intégrale dans (VI-12) en effectuant le changement de variables :

$$u(R) = \beta^{-\frac{1}{2}} \bar{u}(R) \quad , \quad du(R) = \beta^{-\frac{3}{2}} d\bar{u}(R)$$

$$u(P) = \beta^{-\frac{1}{2}} \bar{P}(R) \quad , \quad dP(R) = \beta^{-\frac{3}{2}} d\bar{P}(R) \quad (IV - 14)$$

$$\int d\Gamma e^{-\beta H} = d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{P(R)^2}{2M} + U^{sta} + U^{harm} \right) \right]$$

$$= e^{-\beta U^{sta}} \beta^{-3N} \left\{ \int \prod_R d\bar{P}(R) \right.$$

$$\left. \times \left[\sum \frac{1}{2M} \bar{P}(R)^2 - \frac{1}{2} \sum \bar{u}_\mu(R) D_{\mu\nu}(R - R') \bar{u}_\nu(R') \right] \right\} \quad (IV - 15)$$

Toute l'intégrale entre accolades dans (IV -14) est indépendante de la température, et ne donne par conséquent aucune contribution à la dérivée par rapport à β lorsque (IV -14) est remplacée dans (IV -13). L'énergie thermique se réduit alors simplement à :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{-\beta U^{sta}} e^{-3N} \times const.) = \frac{U^{sta}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \quad (IV - 16)$$

Où

$$u = u^{sta} + 3nk_B T \quad (IV - 17)$$

Remarquant que ceci se réduit au résultat $u = u^{sta}$ de la théorie du réseau statique à $T=0$. Aux températures non nulles, le résultat statique est corrigé par un simple terme additif $3nk_B T$. Puisque $k_B T$ vaut seulement quelques centièmes d'électronvolt, même à température ambiante, ceci constitue en générale une faible correction.

Il est beaucoup utile de considérer la chaleur spécifique, $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$, (qui se mesure également beaucoup plus facilement que l'énergie interne). La contribution du réseau statique à u disparaît de c_v , qui est entièrement déterminée par la correction dépendance de la température :

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial V} = 3nk_B \quad (IV - 18)$$

Ce résultat, selon lequel la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau (c'est-à-dire, la chaleur spécifique totale d'un isolant) vaut simplement $3k_B$ par ion, est appelé loi de **Dulong et Petit**.

2.3. Forme générale de la chaleur spécifique du réseau :

Dans la théorie quantique de la chaleur spécifique d'un cristal harmonique, l'expression classique (IV -11) de la densité d'énergie thermique u doit être remplacée par le résultat général de la mécanique quantique :

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (IV - 19)$$

où $\parallel E_i$: est l'énergie du $i^{\text{ème}}$ état stationnaire du cristal;

et la somme porte sur tous les états stationnaires.

Les énergies de ces états stationnaires sont données par les valeurs propres de l'Hamiltonien harmonique :

$$H = \sum_R \frac{1}{2M} P(R)^2 + \frac{1}{2} \sum_{R,R'} u_\mu(R) D_{\mu\nu}(R - R') u_\nu(R') \quad (IV - 20)$$

Pour spécifier les niveaux d'énergies d'un cristal harmonique de N ions, on le considère comme $3N$ oscillateurs indépendants, dont les fréquences sont celles des $3N$ modes normaux classiques. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier de pulsation $\omega_s(k)$ ne peut avoir qu'un ensemble discret de valeurs :

$$\left(n_{ks} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k) \quad (IV - 21)$$

Où ; n_{ks} est le nombre d'excitations du mode normal, est restreint aux valeurs 0, 1, 2,

Un état de tout le cristal est spécifié en donnant le nombre d'excitations de chacun des $3N$ modes normaux. L'énergie totale est tout simplement la somme de toutes les énergies des modes normaux individuels :

$$E = \sum_{k,s} \left(n_{ks} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k) \quad (IV - 22)$$

Pour calculer la contribution des vibrations du réseau à l'énergie interne, nous utilisons l'expression explicite (IV -22) des niveaux d'énergie dans la formule générale (VI-19).

Nous introduisons la quantité ;

$$f = \frac{1}{V} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) \quad (IV - 23)$$

On peut vérifier l'identité :

$$u = - \frac{\partial f}{\partial \beta} \quad (IV - 24)$$

Par la dérivation explicite de (IV -23). Pour évaluer f , nous remarquons que $e^{-\beta E}$ apparaît exactement une fois pour chaque énergie E de la forme (VI-22) dans le développement du produit

$$\prod_{k,s} (e^{-\beta\hbar\omega_s(k)/2} + e^{-3\beta\hbar\omega_s(k)/2} + e^{-5\beta\hbar\omega_s(k)/2} + \dots) \quad (IV - 25)$$

Les termes individuels dans ce produit sont simplement des séries géométriques convergentes, que l'on peut sommer explicitement pour obtenir

$$f = \frac{1}{V} \ln \prod_{k,s} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(k)/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(k)}} \quad (IV - 26)$$

En dérivant f , selon (VI-24), on trouve que la densité d'énergie interne est donnée par :

$$\frac{1}{V} \sum_{k,s} \hbar\omega_s(k) \left[n_s(k) + \frac{1}{2} \right] \quad (IV - 27)$$

$$n_s(k) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \quad (IV - 28)$$

Par conséquent, l'expression classique simple de la densité d'énergie d'un cristal harmonique à la température T , (IV -17), doit être généralisée :

$$u = u^{sta} + \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{1}{2} \hbar\omega_s(k) + \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{\hbar\omega_s(k)}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \quad (IV - 29)$$

Toute la dépendance avec la température de u vient du troisième terme, dont la variation avec la température est beaucoup plus complexe que la simple forme linéaire du résultat classique.

Dans, la théorie quantique du solide harmonique, la chaleur spécifique n'est plus constante, mais est donnée par ;

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_s(k)}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \quad (IV - 30)$$

qui dépend maintenant de manière explicite du spectre de fréquences des modes normaux.

3. L'approximation anharmonique :

3.1. Aspects généraux des approximations anharmoniques :

La théorie quantique du cristal prédit que la chaleur spécifique devrait vérifier la loi de *Dulong et Petit* classique aux hautes températures ($T \gg \omega_D$). Le fait que la chaleur spécifique à haute température n'arrive pas à atteindre cette valeur est un effet *anharmonique*.

La description standard des termes anharmoniques est simple, nous retenons l'hypothèse de petites oscillations. Par conséquent, en remplace (IV -8) et (IV -10), par :

$$U = U^{sta} + U^{harm} + U^{anh} \quad (IV - 31)$$

Où (voir (IV -10)) les corrections dues aux termes anharmoniques sont de la forme :

$$U^{anh} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{R_1 \dots R_n} D_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(R_1 \dots R_n) u_{\mu_1}(R_1) \dots u_{\mu_n}(R_n) \quad (IV - 32)$$

où

$$D_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(R_1 \dots R_n) = \left. \frac{\partial^n U}{\partial u_{\mu_1}(R_1) \dots \partial u_{\mu_n}(R_n)} \right|_{u=0} \quad (IV - 33)$$

Dans l'esprit de l'hypothèse des petites oscillations, on pourrait être tenté de ne retenir que les termes prépondérants (cubiques en u) dans U^{anh} ; une pratique générale de ne retenir les termes au-delà des termes anharmoniques quadratiques dans les calculs détaillés pour deux raisons [5] :

- L'Hamiltonien qui ne retient que les termes anharmoniques cubiques est instable.
- Les contributions des termes cubiques se comportent souvent de façon anormale.

3.2. Equations d'état et dilatation thermique d'un cristal :

Pour établir l'équation d'état, nous écrivons la pression comme $P = -(\partial F / \partial V)_T$, où F , l'énergie de *Helmholtz*, donné par $F = U - TS$.

Puisque l'entropie S et l'énergie interne U sont reliées par :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (IV - 34)$$

Nous pouvons exprimer la pression entièrement en fonction de l'énergie interne, sous la forme :

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right] \quad (IV - 34)$$

Si l'hypothèse des petites oscillations est valable, alors l'énergie interne d'un cristal isolant devrait être donnée, avec une bonne précision, par le résultat (IV -29) de l'approximation harmonique :

$$U = U^{sta} + \frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) + \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\beta \hbar \omega_s(k)} - 1} \quad (IV - 35)$$

En remplaçant ceci dans la forme générale (VI-34), on trouve :

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U^{sta} + \sum_{k,s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(k) \right] + \sum_{k,s} \left(- \frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_s(k)) \right) \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(k)} - 1} \quad (IV - 36)$$

Ce résultat a une structure très simple :

- Le premier terme (le seul qui reste à $(T = 0)$) est l'opposé de la dérivée par rapport au volume de l'énergie fondamentale.
- A des températures non nulles, on doit lui ajouter l'opposé de chaque niveau de phonons étant pondérée on nombre d'occupation moyen.

Comme les fréquences des modes normaux dans un cristal rigoureusement harmonique c'est-à-dire ne sont pas modifier par la variation du volume, la pression donnée par (IV -36) dépend uniquement du volume, mais pas de la température.

Par conséquent, dans un cristal rigoureusement harmonique, la pression nécessaire pour maintenir un certain volume ne varie pas avec la température ; puisque :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T} \quad (IV - 37)$$

Il s'ensuit que le volume à l'équilibre ne peut varier avec la température à pression constante. Par conséquent, le coefficient de dilatation thermique,

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (VI - 38)$$

doit s'annuler.

L'absence de dilatation thermique dans un cristal rigoureusement harmonique implique, de point de vue thermodynamique, plusieurs autres anomalies, c_v et c_p qui sont reliés par :

$$c_p = c_v - \frac{T(\partial P / \partial T)_V^2}{V(\partial P / \partial V)_T} \quad (IV - 39)$$

doivent être identiques dans un ce solide. Il en est de même pour la compressibilité adiabatique et isotherme, puisque :

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T} \quad (IV - 40)$$

Plusieurs anomalies sont présentées dans l'approximation harmonique, puisque l'énergie potentielle dépend explicitement de volume d'équilibre. En effet, il est possible d'exprimer la quantité dont les fréquences des modes normaux varient lorsque les vecteurs du réseau à l'équilibre varient de R à $(1 + \varepsilon)R$. De cette manière (anharmonique) on peut effectuer des mesures du coefficient de dilatation thermique pour obtenir des informations sur la taille des corrections anharmoniques de l'énergie.

3.3. Dilatation thermique, paramètre de Grüneisen:

Substituant l'équation d'état (IV -36) dans (IV -38), nous trouvons que le coefficient de dilatation thermique peut être écrit sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{k,s} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_{s,k} \right) \frac{\partial}{\partial T} n_s(k) \quad (IV - 41)$$

$$\text{où } n_s(k) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1}$$

On peut écrire l'équation (IV -30) comme suit :

$$c_v = \sum_{k,s} \frac{\hbar\omega_s(k)}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(k) \quad (IV - 42)$$

Si nous comparons (IV -41) avec (IV -42) nous pouvons suggérer la représentation suivante du coefficient de dilatation thermique α .

Mais, d'abord nous définissons la quantité :

$$c_{vs}(k) = \frac{\hbar\omega_s(k)}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(k) \quad (IV - 43)$$

qui est la contribution du mode normal k, s à la chaleur spécifique. Ensuite nous définissons une quantité γ_{ks} , appelé **paramètre de Grüneisen** (le paramètre Grüneisen : ainsi nommé d'après le physicien allemand *Edward Grüneisen* et noté en général γ , est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume) pour le mode k, s , comme étant l'opposé de la dérivée logarithmique de la fréquence du mode par rapport au volume ; c'est-à-dire,

$$\gamma_{ks} = -\frac{V}{\omega_s} \frac{\partial \omega_s(k)}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln \omega_s(k))}{\partial(\ln V)} \quad (IV - 44)$$

Donc, on peut définir le paramètre de *Grüneisen* globale ;

$$\gamma = \frac{\sum_{k,s} \gamma_{ks} c_{vs}(k)}{\sum_{k,s} c_{vs}(k)} \quad (IV - 45)$$

Comme la moyenne pondérée des γ_{ks} , dans laquelle la contribution de chaque mode normal est pondérée par sa contribution à la chaleur spécifique. En utilisant ces définitions, nous pouvons écrire (IV -38) sous la forme simple

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3B} \quad (IV - 46)$$

Sur des circonstances, l'équation (IV-41) se réduit directement à (IV- 46) sans avoir besoin des définitions intermédiaires.

Dans un modèle de *Debye*, par exemple, toutes les fréquences des modes normaux varient linéairement avec la fréquence limite ω_D (fréquence de *Debye*) et, par conséquent :

$$\gamma_{ks} \equiv - \frac{\partial(\ln \omega_D)}{\partial(\ln V)} \quad (IV - 47)$$

La représentation (IV -46) préserve ces deux formes limites. Dans un solide réel quelconque, les γ_{ks} ne sont pas les mêmes pour tous les modes normaux, et γ dépend alors de la température. Néanmoins, l'équation (IV -45) implique que γ tend vers une valeur constante lorsque $T \rightarrow 0$, et vers une valeur constante (différente) à des températures élevées par rapport à Θ_D .

Par conséquent, la dépendance asymptotique en température du coefficient de dilatation thermique, même dans le cas général, sera :

$$\begin{aligned} \alpha &\sim T^3, \quad T \rightarrow 0 \\ \alpha &\sim \text{constante}, \quad T \gg \Theta_D \end{aligned} \quad (IV - 48)$$

4. Modèles thermiques :

La fonction qui contrôle la géométrie d'une phase sous une pression et une température connue est l'énergie libre de Gibbs hors équilibre :

$$G^*(x, V; p, T) = E_{sta}(x, V) + pV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{ele}^*(x, V; T) + \dots \quad (IV - 49)$$

Avec : $\left\{ \begin{array}{l} E_{sta} : \text{l'énergie statique obtenue directement du calcul Abinitio} \\ F_{vib}^* : \text{est l'énergie vibrationnelle de Helmotz hors équilibre} \end{array} \right.$

La structure cristalline est complètement déterminée par le volume V , et un certain nombre de coordonnées y compris les positions atomiques, et les paramètres de la cellule, ce qui l'on note collectivement par x

plusieurs termes d'énergie libre sont utilisés pour représenter les degrés de liberté supplémentaire dans le solide : F_{ele}^* (électronique), F_{mag}^* : magnétique ; configurationnelle ; défauts ;.....

Le résultat central relatif à G^* est la suivante :

À une pression donnée (p) et température (T), la géométrie d'équilibre est obtenue par la minimisation de G^* par rapport aux autres restantes :

$$G(p, T) = \underbrace{\min}_{x, V} G^*(x, V; p, T) \quad (IV - 50)$$

Qui donne les coordonnées d'équilibre interne $x(p, T)$; et le volume $V(p, T)$ et aussi la fonction de Gibbs $G(p, T)$.

→ À cause de la difficulté de calcul de G^* pour l'ensemble des surfaces des énergies potentielles, une approche habituelle est limitant les variables internes à ces résultats de la minimisation de l'énergie statique à un volume donné :

$$x_{opt} \quad \text{à partir de} \quad E_{sta}(V) = \underbrace{\min}_x E_{sta}(x, V) \quad (IV - 51)$$

Et cela va transformer l'équation (IV -49) à :

$$G^*(V; p, T) = E_{sta}(x_{opt}, V) + pV + F_{vib}^*(x_{opt}, V; T) + \dots \quad (IV - 52)$$

La minimisation de cette équation par rapport au volume donne :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{sta} + p + p_{th} \quad (IV - 53)$$

$$\text{Où : } \left\| \begin{array}{l} p_{sta} = \frac{-\partial E_{sta}}{\partial V} : \text{ est la pression statique} \\ p_{th} = \frac{-\partial F_{vib}^*}{\partial v} : \text{ est la pression thermique} \\ p : \text{ est la pression externe appliquées} \end{array} \right.$$

Utilisant x_{opt} , au lieu de $x(p, T)$ dans le contexte de l'AQH conduit à ce que d'autres auteurs ont appelés la **contrainte statique** [6] .

Cette approche implique qu'en supposant que l'effet de la température se traduit par un tenseur de stress thermique, et que les coordonnées atomiques libres sont déterminées par le volume de la cellule seulement. Le calcul uniforme de $x(p, T)$ nécessite la connaissance des parties de la surface d'énergie potentielle multidimensionnelle et ces propriétés vibrationnelles associées, on plus cet approche et très couteuse (notons que en raison de principe de *Neumann* ; le stress thermique dans les cristaux cubiques est isotrope).

4.1. L'approximation quasi-harmonique :

Dans le modèle harmonique, les vibrations dans un cristal sont traités comme un gaz des $3nN$, sans interactions entre les phonons, et le volume indépendant des fréquences ω_i ;

$$\text{Où } \left\| \begin{array}{l} n : \text{ est le nombre des atomes dans la cellule primitive.} \\ N : \text{ le nombre de cellule dans le solide macroscopique.} \end{array} \right.$$

L'absence totale d'anharmonicité dans ce modèle conduit à un comportement non-physique bien connue [5] : la dilatation thermique est infinie ; la conductivité thermique est infinie.....

La façon la plus simple pour calculer les effets anharmonique prend l'approximation harmonique à n'importe quelle géométrie cristalline, même si elle ne correspond pas à la structure d'équilibre : c'est l'approximation quasi-harmonique.

Beaucoup d'exemples de réussite de l'AQH dans les prédictions des propriétés thermodynamiques et la stabilité des phases des solides peuvent être trouvées dans la littérature [7] .

Dans l'AQH, l'énergie libre de Helmholtz hors équilibre est :

$$F_{vib}^*(x, V; T) = \sum_{j=1}^{3nN} \left[\frac{\omega_j}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}}) \right]. \quad (IV - 54)$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T). \quad (IV - 55)$$

Où : les fréquences vibratoires ω_j dépend de la géométrie du cristal (x, V) , le solide est considéré périodique de n atomes par cellule primitive, et avec N cellules.

Il est beaucoup pratique de calculer les quantités thermodynamique par unité cellulaire ($\frac{F_{vib}^*}{N}$). Aussi, il est n'y pas possible de calculer un échantillonnage des fréquences de vibration comparable au nombre de cellule d'un cristal finie. Au lieu de cela, un échantillonnage relativement finie de la première zone de Brillouin est utiliser, et il supposé que chaque point de l'espace réciproque représente un certain volume, cela revient à choisir une normalisation des fréquences ;

Donc ;

$$3n = \sum_j \omega'_j. \quad (IV - 56)$$

et

$$\frac{F_{vib}^*}{N} = \sum_j \left[\frac{\omega'_j}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\omega_j/k_B T}) \right]. \quad (IV - 57)$$

Où : j fonctionne sur le nombre des fréquences calculés.

Dans la suite, on va supprimer les premiers nombres de la fréquence de vibration et on va supposer que les quantités extensives sont calculées par cellule primitive.

La sommation sur les fréquences telle que dans l'équation (IV -54) peut être calculée par intégration :

$$g(\omega) = \frac{dG}{d\omega} \quad ; \quad G(\omega) = \int_0^\omega \sum_{j=1}^{3nN} \delta(\omega - \omega_j) d\omega . \quad (IV - 58)$$

$$F_{vib}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln (1 - e^{-\omega_j/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega . \quad (IV - 59)$$

Appliquant la condition de normalisation, l'équation (VI-56) devient :

$$3n = \int_0^\infty g(\omega) d\omega . \quad (IV - 60)$$

→ Dans un calcul typique de LAQH, l'utilisateur saisit une grille de volume V avec l'énergie statique $E(V)$ résultante de la minimisation des coordonnées internes de x . En plus soit les fréquences ou la densité d'état des phonons à chaque volume sont aussi fournis. Avec ces informations GIBBS2 fait une boucle sur une liste de paire de température –pression ; et pour une température choisie trois quantités sont calculés sur la grille de volume d'entrée :

- L'énergie statique
- L'énergie libre de Helmholtz
- Entropie

Et, il va ajuster (fitter) utilisant les techniques mentionnées dans l'article [8] , et l'ajustement (fitting) de F^* est utilisé pour trouver le volume d'équilibre $V(p, T)$ selon l'équation (IV -53), ou $p_{th} + p_{sta}$ est obtenus comme $\frac{-\partial F^*}{\partial V}$.

notons que, les fréquences de vibration doit être donner dans l'entrée , alors la pression thermique peut être calculée comme suit :

$$p_{th} = -\frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V} = -\sum_j \left[\frac{\omega_j \gamma_j}{2V} + \frac{\omega_j \gamma_j / V}{e^{\omega_j/k_B T} - 1} \right] . \quad (IV - 61)$$

où $\parallel \gamma_j = \frac{-\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V}$ sont les modes gammas de Grüneisen

Cette approche est moins général, puisque les informations en mode gammas sont perdus si seulement le $g(\omega, V)$ sont données ; et elle est moins efficace ; puisque le ajustement (fitting) de chaque volume V dépend de $\omega(V)$;

Une fois les volumes d'équilibre sont connus, un certain nombre de propriétés thermodynamique sont calculés directement de F^* (équation (IV -55)) :

- L'énergie d'équilibre de Helmholtz (F)
- L'entropie d'équilibre (S)
- L'énergie interne (U)
- L'énergie libre de Gibbs (G)
- La capacité calorifique à volume constant L'énergie interne (C_v)

➤ Le module de compressibilité (B_T)

$$F = F^*(V(p, T), T). \quad (IV - 62)$$

$$S = S(V(p, T), T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \sum_j \left[-k_B \ln \left(1 - e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}} \right) + \frac{\omega_j}{T} \frac{1}{e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}} - 1} \right]. \quad (IV - 63)$$

$$U = U(V(p, T), T) = F + TS = E_{sta} + \sum_j \frac{\omega_j}{2} + \sum_j \frac{\omega_j}{(e^{-\omega_j/k_B T} - 1)^2}. \quad (IV - 64)$$

$$G = U + pV - TS. \quad (IV - 65)$$

$$C_v = C_v(V(p, T), T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \sum_j C_{v,j} = \sum_j k_B \left(\frac{\omega_j}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{-\omega_j/k_B T}}{(e^{-\omega_j/k_B T} - 1)^2}. \quad (IV - 66)$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T. \quad (IV - 67)$$

Une deuxième série des propriétés thermodynamique dépend du paramètre de *Gruneissen* :

$$\gamma_{th} = \frac{\alpha B_T V}{C_v}. \quad (IV - 68)$$

où : α : est le coefficient de dilatation volumique thermique

Dans l'AQH ce rapport peut être calculé en utilisant :

$$\gamma_{qha} = \frac{\sum_j \gamma_j C_{v,j}}{C_v}. \quad (IV - 69)$$

Cependant, comme dans le calcul de p_{th} ; il est préférable le calcul de gammas mode, dans ce cas en utilise les relations thermodynamiques ;

$$\alpha B_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (IV - 70)$$

Donc on peut utiliser le volume dérivée de $(-TS)$ pour calculer γ_{th} :

$$\gamma_{th} = -\frac{V}{C_v T} \left(\frac{\partial(-TS)}{\partial V}\right)_T. \quad (IV - 71)$$

Une fois le paramètre de *Gruneissen* est connue dans les processus suivant sont connues ;

- le coefficient de dilatation thermique (α),
- capacité calorifique thermique (C_p),
- le module de compressibilité adiabatique (B_S),

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma_{th} C_v}{V B_T}. \quad (IV - 72)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_v (1 + \gamma_{th} \alpha T). \quad (IV - 73)$$

$$B_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = B_T (1 + \gamma_{th} \alpha T). \quad (IV - 74)$$

Nous mentionnons deux points techniques concernant l'utilisation des formules ci-dessus :

1. En premier lieu, le calcul des propriétés thermodynamique à $V(p, T)$ nécessite $g(\omega; V(p, T))$ ou $\omega_j(V; (p, T))$, qui doivent être interpolé à partir de l'indicateur $g(\omega, V)$ ou $\omega_j(V)$ est connu seulement sur la grille de volume ; et *GIBBS2* implantent deux stratégies pour l'interpolation : linéaire et splines cubique. Pour les cas explorés ; les résultats ne sont pas significativement touché par le choix.
2. Deuxièmement, le calcul de γ_{th} à très basse température est acceptable si l'équation (IV -71) est utiliser, γ_{th} est calculer utilisant le fit aux valeurs d'entropie qui approche de zéro lorsque $T \rightarrow 0$, pour n'importe quelle volume.

4.2. . Le modèle de Debye-Slater :

Même ces limites intrinsèques, l'AQH a obtenu un grand succès dans la prédiction des équations d'état et les propriétés thermodynamique. Toute fois, le calcul complet des spectres vibrationnelles d'un cristal complet sur une grille de volume est coûteux en raison des matériels informatiques ; pour cette raison, des modèles simples pour $g(\omega, V)$ sont utiles, car ils peuvent servir comme outil pour l'exploration des propriétés thermodynamique d'un solide.

En 1917, Peter Debye [9] a donné une explication développée du comportement de la capacité calorifique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant un solide, autrement dit : les phonos.

Ce modèle décrit correctement la capacité calorifique à volume constant à haute et à basse température, la base de ce modèle c'est que à basse température toujours les modes de vibrations (longueurs d'ondes grandes) contribuent à la capacité calorifique.

La densité d'état des phonos donné par le modèle de Debye est approximativement construite en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un solide non-structurées, donc :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D} & \text{si : } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si : } \omega \geq \omega_D \end{cases}. \quad (IV - 75)$$

où : ω_D : est la fréquence de Debye

ω_D : est liée directement au température de Debye :

$$\Theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0. \quad (IV - 76)$$

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye ; Θ_D est une fonction de volume, st le paramètre de *Gruneissen* sera :

$$\gamma_D = - \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V}. \quad (IV - 77)$$

Insérant g_{Debye} aux formules quasi-harmoniques, les équations thermodynamique seront :

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8} n k_B \Theta_D + 3 n k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - n k_B T D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right). \quad (IV - 78)$$

$$S = -3 n k_B \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) + 4 n k_B D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right). \quad (IV - 79)$$

$$U = E_{sta} + \frac{9}{8} n k_B \Theta_D - 3 n k_B T D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right). \quad (IV - 80)$$

$$C_v = 12 n k_B D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{9 n k_B \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1}. \quad (IV - 81)$$

$$p_{th} = \frac{\gamma_D}{V} \left[\frac{9}{8} n k_B \Theta_D + 3 n k_B T D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] = \frac{\gamma_D U_{vib}}{V}. \quad (IV - 82)$$

Notons que : $\parallel D$: est l'intégrale de Debye ;

Avec :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy. \quad (IV - 83)$$

Avec : $\parallel U_{vib} = U - U_{sta}$ est l'énergie libre vibrationnelle

→ Notons que : l'équation (IV -82) est connu sous le non de l'équation d'état de Mie-*Gruneissen*, et elle valable ou tous les modes gammas ont la même valeur; dans le cas du modèle de Debye : $\gamma_j = \gamma_D$ pour tous les .

Il y a plusieurs chemins pour calculer les fonctions $\Theta_D(V)$; idéalement on peut l'obtenir à partir de la vitesse moyenne $v_0(V)$; avec : v_0 : peut être calculer à partir des vitesses longitudinales et transversales en utilisant :

$$\frac{3}{v_0^3} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \left(\frac{2}{v_t^3(\Omega)} + \frac{1}{v_l^3(\Omega)} \right). \quad (IV - 84)$$

Une raisonnable approximation de $\Theta_D(V)$ a été initialement proposé par Slater [10] ; implanté dans le code originale GIBBS [11] ; la température de debye est calculé en supposant un solide isotrope avec $B_S \approx B_{sta}$:

$$\Theta_D = \frac{1}{k_B} \left(6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{sta}}{M}}. \quad (IV - 85)$$

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} M : \text{ la masse molaire dans la cellule primitive} \\ B_{sta} : \text{ le module de compressibilité statique} \\ \sigma : \text{ le coefficient de poisson dans l'équilibre} \end{array} \right.$$

Avec ;

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (IV - 86)$$

Le coefficient de poisson peut être calculé par un calcul Ab initio ou le prendre directement du résultat expérimental,

Notons que GIBBS2 prendre par défaut $\sigma = 1/4$ qui correspond a un solide de Cauchy.

Si, en utilise l'équation (IV -37), elle nous conduit au paramètre de Gruneissen :

$$\gamma_{th} = \gamma_S = -\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \frac{dB_{sta}}{dp}. \quad (IV - 87)$$

Cette expression est connue dans la littérature sous le nom de Gamma de Slater [12], avec B_{sta} : est le module de compressibilité statique.

4.3. Le Modèle de Debye-Gruneissen :

Dans le modèle Debye-Gruneissen [13], $\Theta_D(V)$ est calculé au volume d'équilibre statique, utilisant l'équation (IV -77), et un paramètre approximatif de Gruneissen choisi pour qu'il doit être se la forme suivante :

$$\gamma = \alpha + b \frac{dB_{sta}}{dp} = \alpha - b \frac{d \ln B_{sta}}{d \ln V} \quad (IV - 88)$$

Qui est performante avec d'autre γ_{th} trouver dans la littérature [12], y compris les expressions de Dugdale-McDonald ($a = -\frac{1}{2}, b = 1/2$), Vaschenko-Zubarev ($a = -5/6, b = 1/2$), et le volume de gamma est gratuit ($a = -0.95, b = 1/2$), le gamma de Slater est toujours représenté dans l'équation (IV -88) avec ($a = -\frac{1}{6}, b = 1/2$),

Il est facile de prouver que, en supposant γ_{th} un du formulaire ci-dessus est équivalente à la définition de la variation de volume de la température de Debye à:

$$\Theta_D(V) = \Theta_D(V_0) \frac{\left(\frac{B_{sta}}{B_0}\right)^b}{\left(\frac{V}{V_0}\right)^a} \quad (IV - 89)$$

où $\left\{ \begin{array}{l} V_0 : \text{le volume à l'équilibre statique} \\ B_0 : \text{le module de compressibilité} \end{array} \right.$

4.4. Le modèle de Debye-Einstein :

Les lacunes du modèle de Debye sont acceptables dans les systèmes moléculaires et légèrement pressée. Dans ces solides, il y a un grand nombre des branches optiques, qui sont incorrectement traités comme acoustiques dans le modèle de Debye. Par conséquent, il n'est pas surprenant que le mélange des approximations acoustique / optique pour $g(\omega)$ sont très populaires au sein de la communauté minéralogiste [14]. L'approche la plus simple, mis en œuvre dans gibbs2, consiste à utiliser des fréquences uniques pour représenter chacun des $3n - 3$ branches optiques [14], et la re-normalisation de la température de Debye aux 3 branches acoustiques:

$$g_{DE}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si : } \omega < \omega_D \\ \sum_{j=1}^{3n-3} \delta(\omega - \omega_j) & \text{si : } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (IV - 90)$$

Où la condition de normalisation (IV -60), on obtient une température caractéristique de Debye-Einstein (Θ_{DE}) lié au modèle de Debye plane (Θ_D) par:

$$\Theta_{DE} = \frac{\Theta_D}{n^{1/3}} = \frac{6\pi^2}{V} V_0 \quad (IV - 91)$$

Dans GIBBS2, Θ_D est calculé comme un modèle de *Debye-Slater*, résultant une nouvelle température de *Debye* qui est correctement indépendant du nombre d'atomes dans la cellule.

Utilisant l'équation (IV -90) dans l'AQH, on obtient les équations thermodynamique suivante :

$$F = \underbrace{E_{sta} + \frac{9}{8} k_B \Theta_{DE} + 3n k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{DE}}{T}}\right) - n k_B T D \left(\frac{\Theta_{DE}}{T}\right)}_{F_{ac}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{3n-3} \frac{\omega_j}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}})}_{F_{op}} \quad (IV - 92)$$

$$S = \underbrace{-3nk_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{DE}}{T}} \right) + 4nk_B T D \left(\frac{\Theta_{DE}}{T} \right)}_{S_{ac}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{3n-3} -k_B T \ln(1 - e^{-x_j}) - \frac{\omega_j}{T} \frac{1}{(e^{-x_j} - 1)}}_{S_{op}} \quad (IV - 93)$$

$$U = E_{sta} + \underbrace{k_B T \left[\frac{9}{8} x_{DE} + D(x_{DE}) \right]}_{U_{ac}} + \underbrace{k_B T \sum_{j=1}^{3n-3} \left[\frac{x_j}{2} + \frac{x_j}{1 - e^{-x_j}} \right]}_{U_{op}} \quad (IV - 94)$$

$$c_v = \underbrace{12nk_B D \left(\frac{\Theta_{DE}}{T} \right) - \frac{9nk_B \Theta_{DE}/T}{e^{\Theta_{DE}/T} - 1}}_{c_{v,ac}} + \underbrace{nk_B \sum_{j=1}^{3n-3} \frac{\left(\frac{\omega_j}{T} \right)^2 e^{-\omega_j/T}}{(e^{-\omega_j/T} - 1)^2}}_{c_{v,op}} \quad (IV - 95)$$

Le paramètre de *Gruneisen* est calculé comme suit :

$$\gamma_{th} = \frac{\gamma_S c_{v,ac} + \gamma_{op} c_{v,op}}{c_v} \quad (IV - 96)$$

$$\gamma_{op} = \frac{9B_{sta} \left(\frac{dB_{sta}}{dp} - 1 \right) + 2p_{sta}}{6(3B_{sta} - 2p_{sta})} \quad (IV - 97)$$

Et la pression thermique comme suit :

$$p_{th} = \frac{\gamma_S}{V} \underbrace{\left[\frac{9}{8} nk_B \Theta_{DE} + 3nk_B T D \left(\frac{\Theta_{DE}}{T} \right) \right]}_{p_{ac}} + \frac{\gamma_{op}}{V} \underbrace{\sum_{j=1}^{3n-3} \left[\frac{\omega_j}{2} + \frac{\omega_j}{e^{\frac{\omega_j}{k_b T}} - 1} \right]}_{p_{op}} \quad (IV - 98)$$

$$= \frac{U_{ac} \gamma_S}{V} + \frac{U_{op} \gamma_{op}}{V}$$

5. La structure du code GIBBS2 :

GIBBS2 est écrit en Fortran90, c'est un programme de calcul de la dépendance de la température et la pression avec les propriétés thermodynamiques, il a développé par *M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña* [4].

Dans un calcul typique, pour une seule phase, l'utilisateur sélectionne une grille de volumes englobant la géométrie d'équilibre, À ces volumes fixes, le reste des paramètres structurels sont détendus et un E (V) courbe est obtenue. Dans la plus complexe, la structure de bande pleine vibratoire à chaque volume est lue, et

les expressions exactes des formules quasi-harmoniques sont utilisées. Donc, c'est l'un des objectifs principaux de ce code est atteint.

Dans le contexte théorique, comme nous avons vu précédemment, l'effet de la pression est représenté d'une manière simple en ajoutant un terme (+ PV), cependant, l'effet de la température, nécessite un modèle thermique : c'est un moyen d'inclure la contribution thermique des degrés de liberté de cristal à l'énergie libre. Ces contributions sont dominées, en général par l'énergie vibrationnelle libre, donc *GIBBS2* traite ces vibrations avec plusieurs modèles thermiques, avec une complexité croissante ont été mis en œuvre :

- *Statique* : effet de température nulle.
- *Debye* and *Debye-Gruneisen* : nécessitent une connaissance de l'énergie statique.
- *Debye-Einstein* : en outre, il nécessite les fréquences vibrationnelles au point γ de la première zone de Brillouin (1BZ).
- *AQH* : avec la courbe de l'énergie statique, soit la densité d'états de phonons ou les fréquences sur une grille d'échantillonnage du 1BZ sont nécessaires à chaque volume.

6. Références :

- [1] Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, 2009.
- [2] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, USA, 1988.
- [3] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562.
- [4] A. Otero-de-la-Roza et al. / *Computer Physics Communications* 182 (2011) 2232–2248
- [5] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc., 1976.
- [6] P. Carrier, R. Wentzcovitch, J. Tsuchiya, *First-principles prediction of crystal structures at high temperatures using the quasiharmonic approximation*, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 64116
- [7] A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C.W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko, *Ionic high-pressure form of elemental boron*, *Nature* 457 (2009) 863–867.
- [8] A. Otero-de-la Roza, V. Luaña, *Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data*, *Comput. Phys. Commun.* 182 (8) (2011) 1708–1720.
- [9] P. Debye, *Concerning the theory of specific heat*, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789–839.
- [10] J. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw–Hill, 1939.
- [11] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *GIBBS: isothermal–isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72, source code distributed by the CPC program library: <http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/ADSY>.
- [12] J. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth’s Interior*, Cambridge University Press, 2000.
- [13] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz, *Calculated thermal properties of metals*, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 790–799.
- [14] J.L. Fleche, *Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, cofinite, fluorapatite, and iodoapatite from ab initio calculations*, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 245116.

Chapitre V

Résultats et discussions

1. Introduction :

Le but de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques des composées $LiBH_4$ et $NaBH_4$, nous nous sommes d'abord intéressée au calcul de leurs propriétés structurales : paramètres de réseau, module de compressibilité et sa dérivée utilisant la méthode *FP-LAPW* [1] implémenté dans le code Wien2k [2]. Ensuite les propriétés thermodynamique sont déterminées en utilisant la méthode *quasi-harmonique de Debye* [3] implémenté dans le code *GIBBS2* [4].

2. Détails de calcul :

Dans la méthode *FP-LAPW*, l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères, le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité local (*LDA*) par *Perdew et Wang* [5] et l'approximation du gradient généralisée (*GGA*) [6] dans ce contexte les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmonique sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $L_{max} = 10$, et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (*cutoff*) $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} : est le petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisée dans le développement en ondes planes des fonctions propres) est pris égal pour $LiBH_4$ ($R_{MT} * K_{max} = 4.00$) et pour le $NaBH_4$ ($R_{MT} * K_{max} = 4.50$).

3. Présentation des différents phases de $LiBH_4$ et $NaBH_4$:

Le composé $NaBH_4$ présente trois phases : α , β , γ

➤ La phase α est celle qu'on trouve dans des conditions ambiantes, c'est une structure cubique à face centrée (*type NaCl*), elle a été détectée expérimentalement par *Ravhi et al* [7] son groupe spatiale est $[Fm\bar{3}m]$ (*fig. V-1*), dans cette structure le $[BH_4]^-$ est octaédrique entourée par $[Na^+]$. Les atomes d'hydrogène dans l'unité $[BH_4^-]$ sont tétraédriquement orientés sur $[B^-]$ et le long des toutes les diagonales du cube, cela donne une répartition aléatoire des tétraèdres du $[BH_4]^-$ ce qui nous donne deux configurations cristallographiques différentes $[Fm\bar{3}m]$ et $[F\bar{4}3m]$ (*fig. V-2*), cette dernière est moitié occupée par des atomes d'hydrogène [8] cette structure n'a pas été détecté expérimentalement, elle a été prédit théoriquement.

➤ La phase α transite vers la phase β à 6.3 GPa , β est une structure tetragonale obtenue expérimentalement par *E. Kim et al* [9], qui possède le groupe spatial $[P\bar{4}2_1c - 114]$ (*fig. V-3*) de plus, ils ont trouvés qu'en augmentant la pression la phase β se transforme en une autre phase.

➤ En augmentant la pression environ 11.2 GPa , *Fillinchuk et son groupe* [10] ont confirmés que la structure découvrit par *E. Kim et al* [9] est orthorhombique γ et ils ont donnés les positions atomiques et prouvant qu'elle appartienne au groupe spatial $[Pnma - 62]$ (*fig. V-4*).

Quatre phases sont connues pour le $LiBH_4$: deux dans les conditions ambiantes (α, β) et les autres (γ, ω) à haute pression :

- Les deux premières structures ont été étudiées par *Soulié et al.* [11], utilisant la méthode de diffraction des rayons X, à une température ambiante le $LiBH_4$ prend la structure orthorhombique α son groupe spatial est $[Pnma - 62]$ (fig V-5), et à $T = 408 K^\circ$ avec l'augmentation de température la structure orthorhombique α changea sa forme elle devienne hexagonale β son groupe spatiale est $[P63_{mc} - 186]$ (fig V-6).
- A une pression élevée ; *Fillinchuk et al* [12] utilisant la même méthode expérimentale de *Soulié et al.* [11] et à une température ambiante et une pression de 1.2 – 10 *GPa* ont obtenues une nouvelle structure γ pseudo-tetragonale du groupe spatiale $[Ama2 - 40]$ (fig V-7), si la pression atteint 18.1 *GPa* la structure changea et elle devient cubique à face centrée ω son groupe spatiale est le même que celui de la structure de $\alpha - NaBH_4$, donc $[F\bar{4}3m - 216]$ (fig V-8).

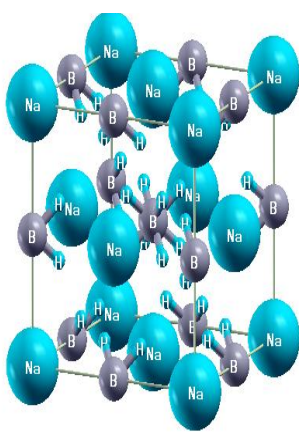


fig. V-1 :
Phase α ($Fm\bar{3}m$)

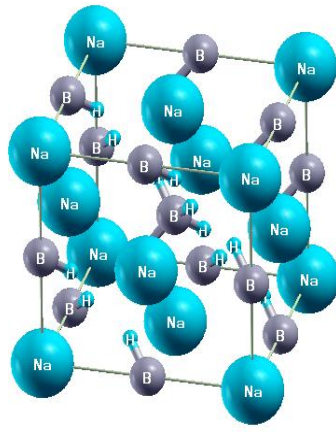


fig. V-2 :
Phase α ($F\bar{4}3m$)

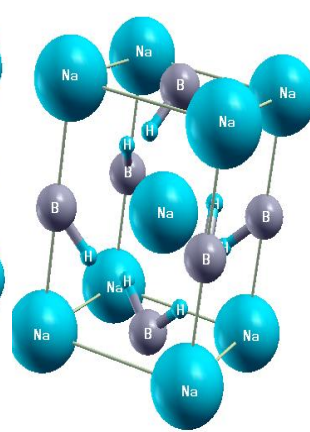


fig. V-3 :
Phase β ($P\bar{4}21c$)

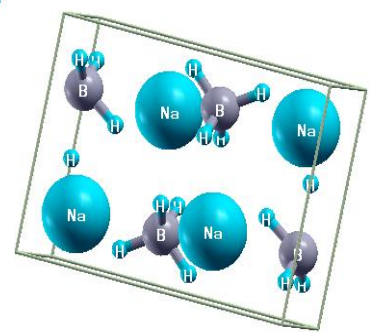


fig. V-4 :
Phase γ ($Pnma$)

Les différentes structures du composé $NaBH_4$

*

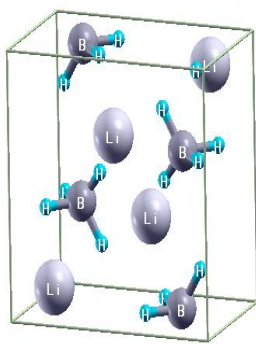


fig. V-5 :
Phase α ($Pnma$)

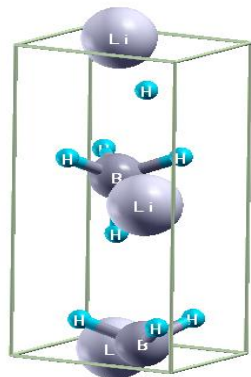


fig. V-6 :
Phase β ($P63_{mc}$)

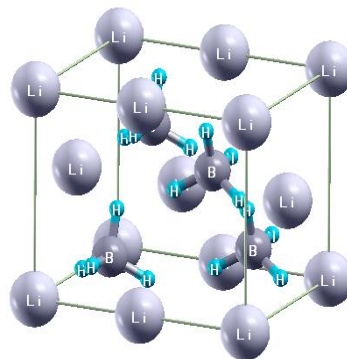


fig. V-7 :
Phase γ ($Ama2$)

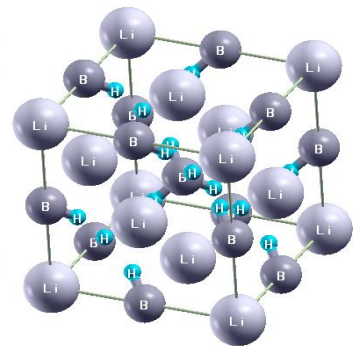


fig. V-8 :
Phase ω ($F\bar{4}3m$)

Les différentes structures du composé $LiBH_4$

Il est important d'indiquer que dans tout calcul ab initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention des bons résultats. Dans le but de vérifier la convergence de nos calculs ; Premièrement on a calculé la variation de l'énergie totale pour les deux matériaux dans les différentes phases en fonction de nombre de points (Nkpt) utilisé pour l'intégration dans la première zone de Brillouin, les résultats obtenus sont montrés dans les figures (fig V-9) et (fig V-10) pour $NaBH_4$ et $LiBH_4$ respectivement. D'après ces tests de convergence on a pris les valeurs suivantes :

- Pour la structure c.f.c de $[\alpha - NaBH_4$ et $\omega - LiBH_4$] on a pris 350 points dans la zone de Brillouin, et pour la structure orthorhombique de $[\gamma - NaBH_4$ et $\alpha - LiBH_4$] 80 points ont été prise.
- Pour les phases ($[\beta - NaBH_4$], $[\beta - LiBH_4]$ et $[\gamma - LiBH_4]$), on a pris: 140, 120, 80 points respectivement.

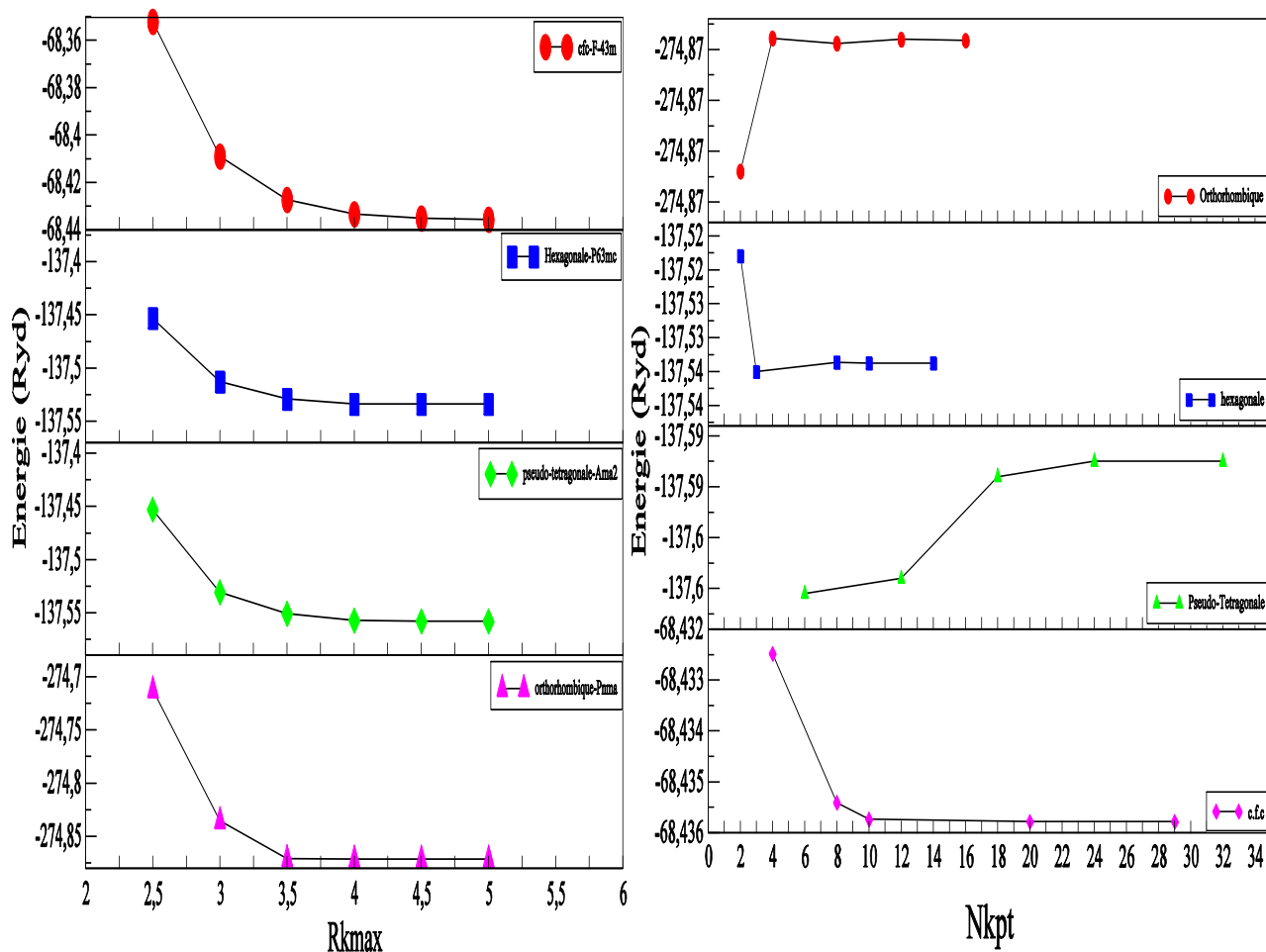


fig V-9 : Tests de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points (Nkpt), et le Rkmax pour le composé $LiBH_4$

Deuxièmement, la variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT}K_{max}$ (fig V-9 et fig V-10), nous a permis de choisir les valeurs de 4,5 et 4 pour composés $NaBH_4$ et $LiBH_4$ respectivement.

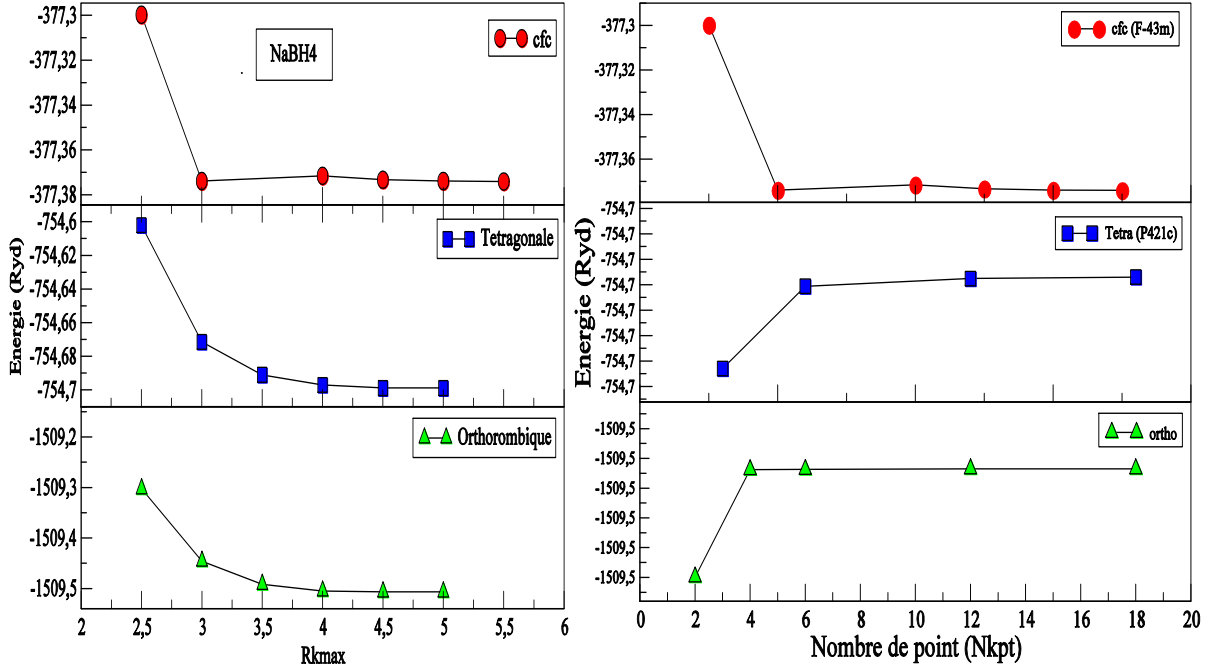


fig V-10 : Tests de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points (Nkpt), et le Rkmax pour le composé $NaBH_4$

Tous les calculs auto-cohérent sont considérés d'être convergent quand la variation de l'énergie totale est inférieure à 0.01 mRy.

4. Propriétés structurales :

La première étape dans les calculs de premier principes est la détermination des propriétés statiques d'équilibre, à savoir les paramètres de réseau a, b, c, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , afin de les évaluer, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau au voisinage de sa valeur expérimentale. Les valeurs obtenus de l'énergie totale en fonction de volume sont ajustées à l'aide de l'équation de *Murnaghan* [13] donnée par :

$$E(v) = \frac{B_v}{B'} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^B - 1 \right] + C^{st} \quad (V - 1)$$

v_0 : le volume de la maille unitaire à l'état d'équilibre.

Tandis que B est déterminé à partir de la relation :

$$B = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (V - 2)$$

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

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B} (v - v_0) \quad (V - 3)$$

La détermination des paramètres structuraux d'équilibre se fait par la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume, les paramètres du réseau (a, b, c) et les paramètres internes qui fixent les positions des atomes et qui s'obtiennent par la minimisation des forces qui agissent sur les atomes.

4.1. Calcul des paramètres structuraux sans minimisation des forces :

Dans ce travail et dans une première étape on a minimisé les forces pour le volume initial (c'est-à-dire le volume expérimental) puis l'énergie en fonction des autres paramètres. Les valeurs obtenues par la LDA sont ajustées à l'aide de l'équation de *Murnghun* [13]. Les résultats obtenus pour toutes les phases sont montrés dans les figures (fig V-11) et (fig V-12) pour NaBH_4 et LiBH_4 respectivement.

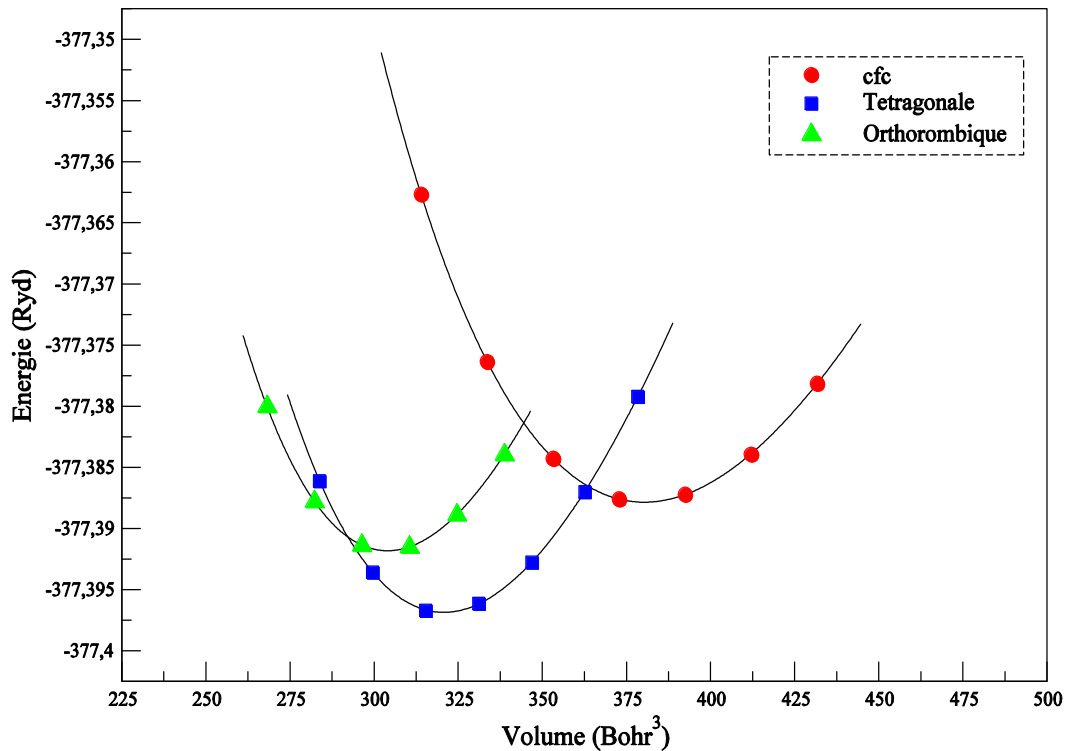


fig V-11 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé NaBH_4 dans la LDA.

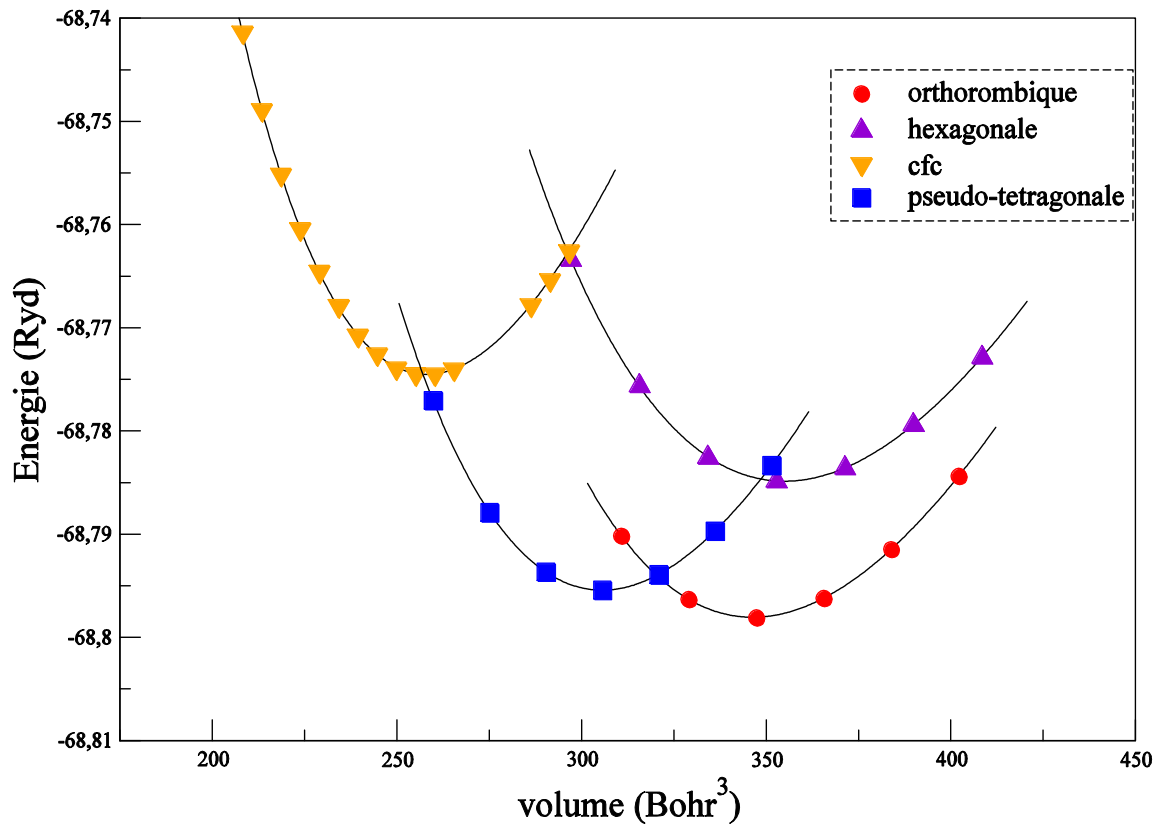


fig V-12 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 dans la LDA

Il est clair que pour le composé NaBH_4 la phase la plus stable, celle qui a la plus basse énergie à température et pression nulles est la phase tétragonale, ce résultat est en bon accord avec les résultats observés [8, 16] et ceux calculés [14]. Pour LiBH_4 , à $T = 0 \text{ K}^\circ$ et $P = 0 \text{ GPa}$ la phase la plus stable est celle observée [10, 18] et celle calculée [14].

Les paramètres structuraux obtenus avec la LDA pour toutes les phases des deux matériaux sont regroupés dans le tableau Tab V-1 avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

TAB. V.1 : Propriétés d'équilibre : constantes du réseau, a, b, c ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B' . Nos résultats calculés par la FP-LAPW (sans minimisation des forces avec LDA) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Composé	groupe spatiale	Notre travail			Expérimentale			Autres		
		Paramètre réseau (A^*)	B	B'	Paramètre réseau (A^*)	B	B'	Paramètre réseau (A^*)	B	B'
$NaBH_4$	($F\bar{4}3m$)	$a = 6.086$	49.21	3.216	$a = 6.150^c$ $= 6.148^h$ $= 6.131^k$	19.9 ^d 18.76 ^c	3.5 ^d 3.48 ^c	$a = 6.118^g$	7.6 ^g , 20.6 ^d , 18.8 ^m	5.5 ^g
	($P\bar{4}2_1c$)	$a = 4.109$ $c = 5.629$	63.39	3.127	$a = 4.086^d$ $= 4.332^h$ $c = 5.597^d$ $= 5.870^h$	-	-	$a = 4.052^g$ $b = 5.536^g$	7.8 ^g 17.8 ^m 30.6 ^d	4.5 ^g
	($Pnma$)	$a = 7.480$ $b = 4.219$ $c = 5.708$	68.53	3.407	$a = 7.297^e$ $b = 4.117^e$ $c = 5.569^e$	31.1 ^d	3.9 ^d	$a = 7.346^g$ $b = 4.048^g$ $c = 5.513^g$	31.1 ^d	-
$LiBH_4$	($Pnma$)	$a = 7.051$ $b = 4.358$ $c = 6.682$	54.98	3.031	$a = 7.179^a$ $= 7.121^l$ $b = 4.437^a$ $= 4.406^l$ $c = 6.803^a$ $= 6.674^l$	14.4 ⁿ	3.5 ⁿ	$a = 7.364^f$ $b = 4.398^f$ $c = 6.597^f$	15.3 ^g	3.9 ^g
	($P63_{mc}$)	$a = 4.213$ $c = 6.845$	52.99	3.060	$a = 4.276^a$ $= 4.267^l$ $c = 6.948^a$ $= 6.922^l$	23.23 ^a	3.5 ^a	$a = 4.196^f$ $c = 6.602^f$	20.8 ^g	4.4 ^g
	($Ama2$)	$a = 6.449$ $b = 5.307$ $c = 5.292$	63.06	3.189	$a = 6.449^b$ $b = 5.307^b$ $c = 5.290^b$	-	-	-	-	-
	($F\bar{4}3m$)	$a = 5.211$	74.82	3.269	$a = 5.109^b$	-	-	-	-	-

^a expérimental [10]
^b expérimental [11]
^c expérimental [6]

^d expérimental [8]
^e expérimental [9]
^f PP-GGA [14]

^g PP-GGA [15]
^h expérimental [16]
^k expérimental [17]

^l expérimental [18]
^m PP-GGA [19]

Les paramètres du réseau (a, b, c) calculés de différentes phases sont en général en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux obtenus par d'autres méthodes. Mais les valeurs du module de compressibilité B obtenus avec cette procédure de calcul sont plus grandes que celles mesurées au calculs. Donc, on a opté pour la procédure de minimiser les forces en chaque point de la surface d'énergie, c'est-à-dire pour chaque volume, valeur de b/a et c/a considérer, en utilisant les deux approximations LDA et GGA, les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

4.2. Calcul des paramètres structuraux avec minimisation des forces :

4.2.1. LDA

La variation de l'énergie en fonction du volume est donnée dans les figures *fig V-13* et *fig V-14* pour les deux composés $NaBH_4$ et $LiBH_4$.

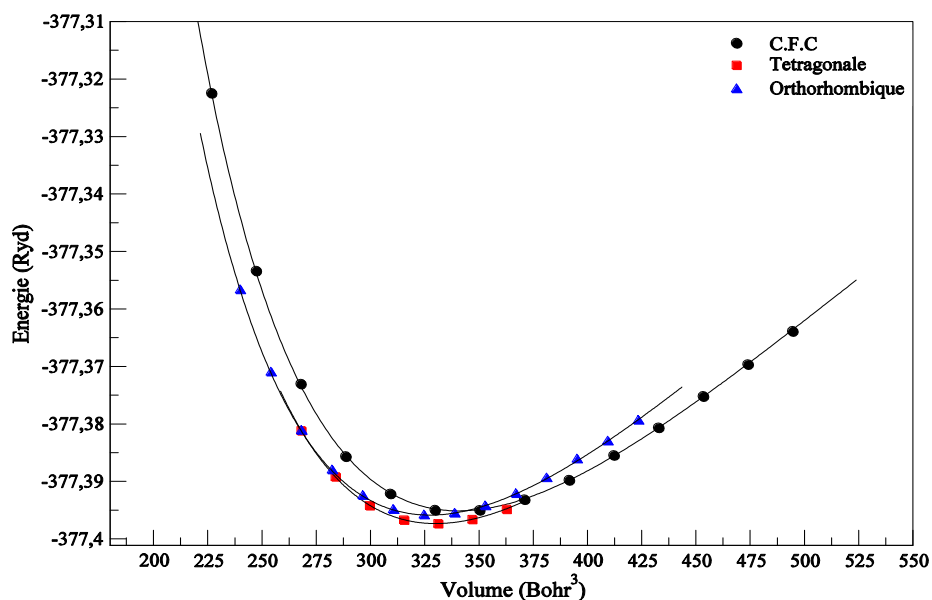


fig V-13 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé NaBH_4 avec LDA

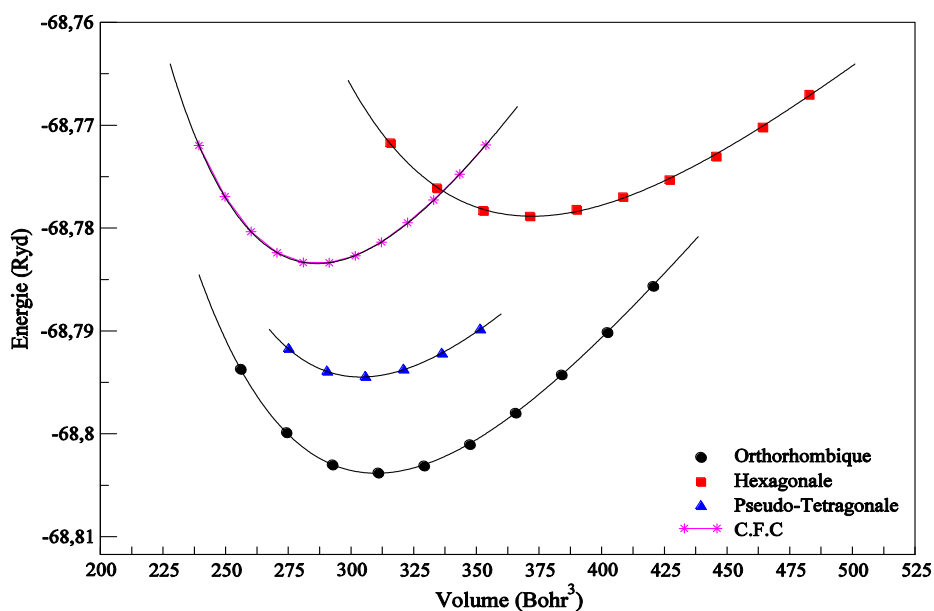


fig V-14 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 avec LDA

Les phases les plus stables (tétraogonales pour le NaBH_4 et orthorhombique pour LiBH_4) sont en accord avec celles observés expérimentalement ou numériquement.

les paramètres structuraux d'équilibre pour toutes les phases des deux matériaux sont regroupés dans le tableau Tab V-2 ;

TAB. V-2 : Propriétés d'équilibre : constantes du réseau, a, b, c ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B' . Nos résultats calculés par la FP-LAPW (avec relaxation des forces et LDA) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Composé	groupe spatiale	Notre travail			Expérimentale			Autres		
		Paramètre réseau (A^*)	B	B'	Paramètre réseau (A^*)	B	B'	Paramètre réseau (A^*)	B	B'
$NaBH_4$	($F\bar{4}3m$)	$a = 5.962$	26.51	4.54	$a = 6.150^c$ $= 6.148^h$ $= 6.131^k$	19.9 ^d 18.76 ^c	3.5 ^d 3.48 ^c	$a = 6.118^g$	7.6 ^g , 20.6 ^d , 18.8 ^m	5.5 ^g
	($P\bar{4}2_1c$)	$a = 4.153$ $c = 5.673$	27.85	4.54	$a = 4.086^d$ $= 4.332^h$ $c = 5.597^d$ $= 5.870^h$	-	-	$a = 4.052^g$ $b = 5.536^g$	7.8 ^g 17.8 ^m 30.6 ^d	4.5 ^g
	($Pnma$)	$a = 7.799$ $b = 4.233$ $c = 5.877$	27.81	4.54	$a = 7.297^e$ $b = 4.117^e$ $c = 5.569^e$	31.1 ^d	3.9 ^d	$a = 7.346^g$ $b = 4.048^g$ $c = 5.513^g$	31.1 ^d	-
$LiBH_4$	($Pnma$)	$a = 6.994$ $b = 4.151$ $c = 6.330$	22.89	4.05	$a = 7.179^a$ $= 7.121^l$ $b = 4.437^a$ $= 4.406^l$ $c = 6.803^a$ $= 6.674^l$	14.4 ⁿ	3.5 ⁿ	$a = 7.364^f$ $b = 4.398^f$ $c = 6.597^f$	15.3 ^g	3.9 ^g
	($P63_{mc}$)	$a = 3.968$ $c = 7.838$	21.27	5.07	$a = 4.276^a$ $= 4.267^l$ $c = 6.948^a$ $= 6.922^l$	23.23 ^a	3.5 ^a	$a = 4.196^f$ $c = 6.602^f$	20.8 ^g	4.4 ^g
	($Ama2$)	$a = 5.995$ $b = 5.451$ $c = 5.515$	24.23	3.19	$a = 6.449^b$ $b = 5.307^b$ $c = 5.290^b$	-	-	-	-	-
	($F\bar{4}3m$)	$a = 5.396$	31.46	4.42	$a = 5.109^b$	-	-	-	-	-

^a expérimental [10]

^b expérimental [11]

^c expérimental [6]

^d expérimental [8]

^e expérimental [9]

^f PP-GGA [14]

^g PP-GGA [15]

^h expérimental [16]

^k expérimental [17]

^l expérimental [18]

^mPP-GGA [19]

Les valeurs de B sont comparables à celles qui existent dans la littérature.

4.2.2. GGA :

La variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant le GGA pour évaluer le potentiel d'échange et de corrélation est illustrée dans les figures fig V-15 et fig V-16 pour le $NaBH_4$ et le $LiBH_4$ respectivement.

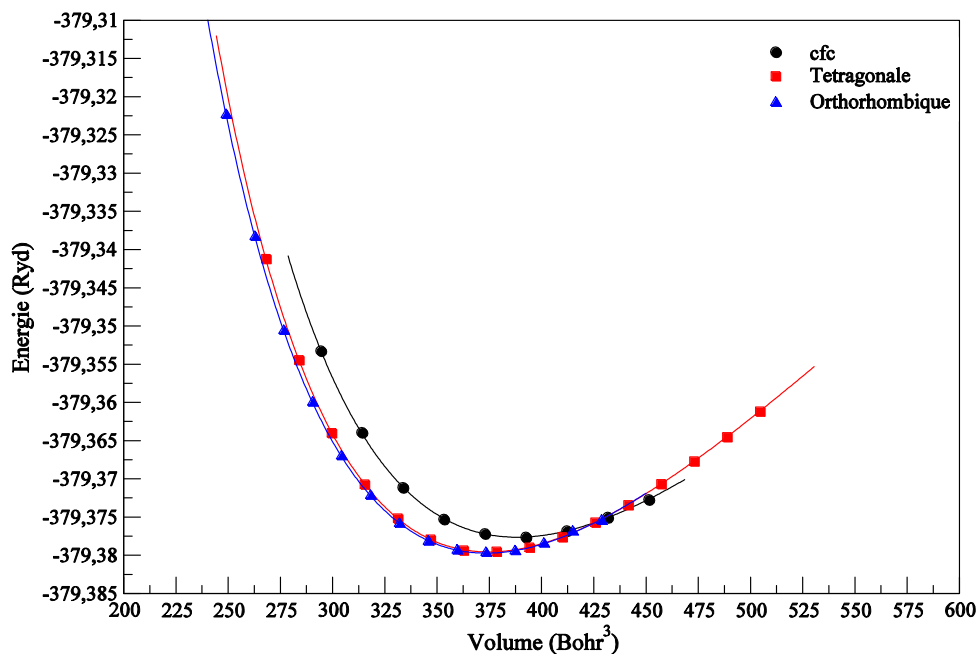


fig V-15 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 avec GGA

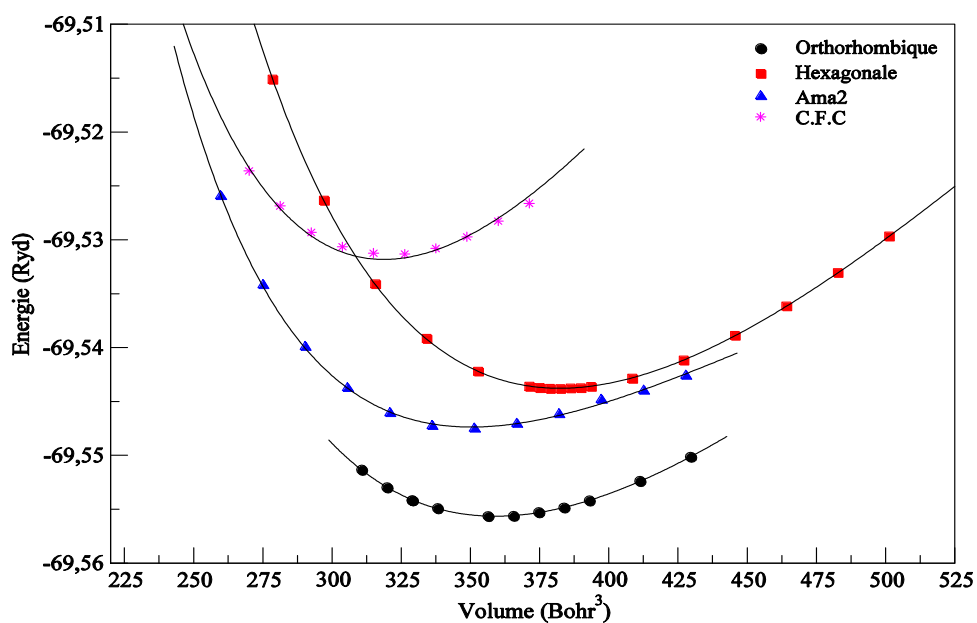


fig V-16 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de chaque phase du composé LiBH_4 avec le GGA

la phase la plus stable est prévue pour cette approximation. Toute fois on constate que pour le composé NaBH_4 la différence de l'énergie totale entre la phase tétragonale et orthorhombique est petite.

Les paramètres structuraux d'équilibre sont donnés dans le tableau *Tab V-3* :

TAB. V.3: Propriétés d'équilibre : constantes du réseau, a , b , c ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B' . Nos résultats calculés par la FP-LAPW (avec relaxation des forces et GGA) sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Composé	groupe spatiale	Notre travail			Expérimentale			Autres		
		Paramètre réseau (A^*)	B	B'	Paramètre réseau (A^*)	B	B'	Paramètre réseau (A^*)	B	B'
$NaBH_4$	($F\bar{4}3m$)	$a = 6.125$	19.05	5.20	$a = 6.150^c$ $= 6.148^h$ $= 6.131^k$	19.9 ^d 18.76 ^c	3.5 ^d 3.48 ^c	$a = 6.118^g$	7.6 ^g , 20.6 ^d , 18.8 ^m	5.5 ^g
	($P\bar{4}2_1c$)	$a = 4.100$ $c = 5.602$	20.49	4.36	$a = 4.086^d$ $= 4.332^h$ $c = 5.597^d$ $= 5.870^h$	-	-	$a = 4.052^g$ $b = 5.536^g$	7.8 ^g 17.8 ^m 30.6 ^d	4.5 ^g
	($Pnma$)	$a = 8.066$ $b = 4.445$ $c = 6.053$	20.33	4.15	$a = 7.297^e$ $b = 4.117^e$ $c = 5.569^e$	31.1 ^d	3.9 ^d	$a = 7.346^g$ $b = 4.048^g$ $c = 5.513^g$	31.1 ^d	-
$LiBH_4$	($Pnma$)	$a = 7.273$ $b = 4.383$ $c = 6.676$	15.52	3.68	$a = 7.179^a$ $= 7.121^l$ $b = 4.437^a$ $= 4.406^l$ $c = 6.803^a$ $= 6.674^l$	14.4 ⁿ	3.5 ⁿ	$a = 7.364^f$ $b = 4.398^f$ $c = 6.597^f$	15.3 ^g	3.9 ^g
	($P63_{mc}$)	$a = 4.203$ $c = 7.409$	17.68	4.03	$a = 4.276^a$ $= 4.267^l$ $c = 6.948^a$ $= 6.922^l$	23.23 ^a	3.5 ^a	$a = 4.196^f$ $c = 6.602^f$	20.8 ^g	4.4 ^g
	($Ama2$)	$a = 6.751$ $b = 5.555$ $c = 5.532$	13.52	6.00	$a = 6.449^b$ $b = 5.307^b$ $c = 5.290^b$	-	-	-	-	-
	($F\bar{4}3m$)	$a = 5.749$	22.09	3.66	$a = 5.109^b$	-	-	-	-	-

^a expérimental [10]

^b expérimental [11]

^c expérimental [6]

^d expérimental [8]

^e expérimental [9]

^f PP-GGA [14]

^gPP-GGA [15]

^h expérimental [16]

^k expérimental [17]

^l expérimental [18]

^mPP-GGA [19]

Les valeurs de B sont comparables à celles qui existent dans la littérature.

On conclut que la minimisation des forces agissent sur les atomes et améliore les valeurs du module de compressibilité.

5. Propriétés thermodynamiques :

Les variations en température des propriétés d'un cristal peuvent être décrite au moyen des vibrations de réseau quantifiées (les phonons) ; ces vibrations prennent la forme de mode collectifs qui se propagent dans les matériaux. Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvement vibratoire connus sous le nom des modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence.

Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW (Energie-Volume), doit être utilisé pour tracer les diagrammes de phases des deux composés avec la méthode *quasi-harmonique* de *Debye*.

Il est bien établi que toutes les grandeurs thermodynamiques d'un cristal peuvent être obtenus à partir du spectre des phonons et les densités d'états correspondantes $g(\omega)$, dans ce travail, la contribution des phonons est prise dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de *Debye*, dont la densité est donné par :

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D} & \text{si : } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si : } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (V - 4)$$

avec : ω_D est la fréquence de *Debye*

Et la température de *Debye* est évaluée par la relation (IV-85) du chapitre IV.

Les fonctions thermodynamiques : la capacité calorifique à volume constant C_v , le volume de la cellule primitive (V), le module de compressibilité (B), la température de *Debye* (θ_D) et le coefficient de la dilatation thermique (α) sont calculées en fonction de la température en utilisant les expressions données dans le chapitre précédent.

5.1. Diagrammes des phases $P(T)$:

On peut calculer les diagrammes de stabilité ainsi les pressions de transitions entre différents phases du même solide par l'énergie libre de *Gibbs* (comme nous avons vu dans le chapitre précédent), donc :

$$G^*(x, V; p, T) = E_{sta}(x, V) + pV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{ele}^*(x, V; T) + \dots \quad (V - 5)$$

La phase la plus stable à une température et pression donnée est celle qui minimise l'énergie libre de *Gibbs* :

$$G(p, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; p, T) \quad (V - 6)$$

La figure (fig V-17) montre le diagramme de phase du NaBH_4 :

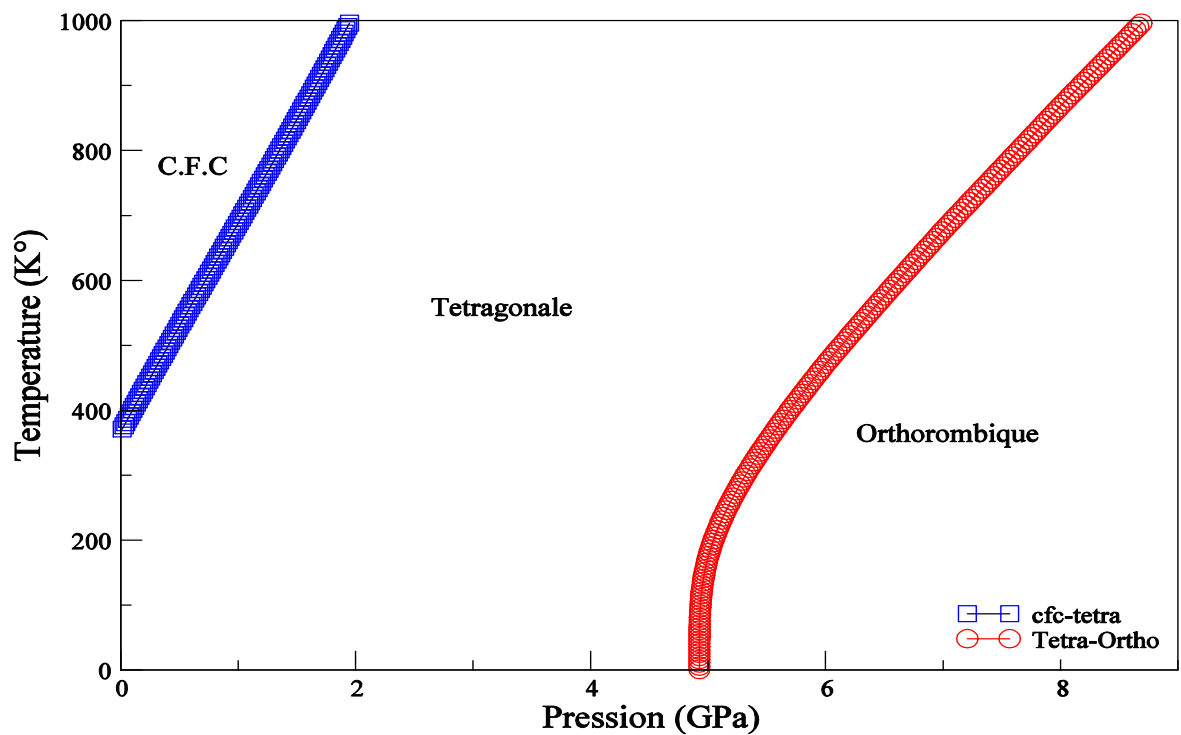


Fig V-17: Diagramme de phase $P(T)$ du composé NaBH_4

Sous les conditions ambiantes la phase la plus stable est la phase tétragonale β , conformément aux résultats que nous avons obtenus précédemment avec la méthode $FP-LAPW$, et conformément avec les résultats expérimentaux [8, 16] et des résultats théoriques de Vajeeston et son groupe [14].

La figure (fig V-18) montre le diagramme de phase pour le $LiBH_4$:

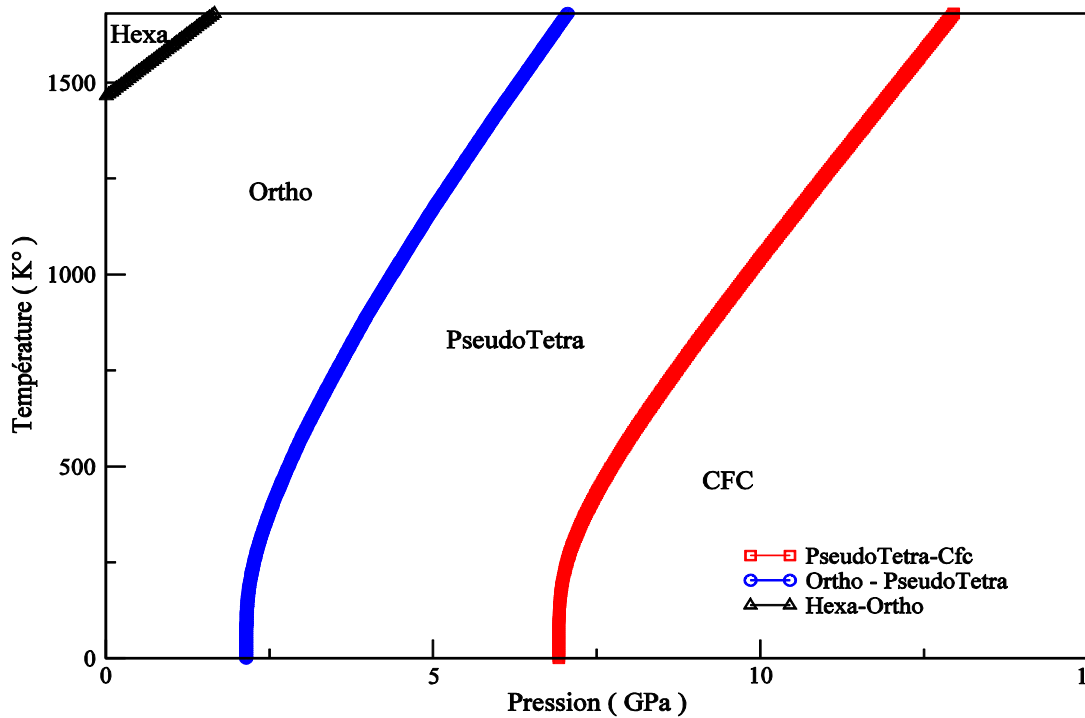


Fig V-18: Diagramme de phase $P(T)$ du composé $LiBH_4$

Sous des conditions ambiantes la phase la plus stable est orthorhombique – α , conformément aux résultats que nous avons obtenus précédemment avec la méthode $FP-LAPW$, et conformément avec les résultats expérimentaux [10, 18] et résultats théoriques *Vajeeston et son groupe* [14].

Les diagrammes de phases ont les mêmes allures que ceux mesurés, mais les valeurs des pressions et températures de transition diffèrent de celles mesurées.

5.2. Les propriétés thermodynamiques :

Dans notre première initiative d'évaluer les propriétés thermodynamiques des composés $LiBH_4$ et $NaBH_4$, ainsi que l'effet de la température et de la pression sur les grandeurs structurales et thermodynamiques, on a calculé : la capacité calorifique à volume constant (C_V), le volume de la cellule primitive (V), le module de compressibilité (B_T), la température de Debye (θ_D) et le coefficient de la dilatation thermique (α) en fonction de la température et de la pression, en utilisant le modèle quasi-harmonique de *Debye* et les deux approximations LDA et GGA pour chaque phase des deux matériaux.

5.2.1. Pour le composé $LiBH_4$:

5.2.1.1. La phase α (Orthorhombique-Pnma):

Cette phase est plus stable [11, 20, 21] voir figure (fig V-18) les grandeurs sont évaluées pour T allant de 0 à 400 K° et pour les pressions 0; 0,2; 0.4 et 0.6 GPa

a- **Le coefficient de dilatation thermique :**

La variation de ce coefficient est donnée dans la figure (fig V-19) :

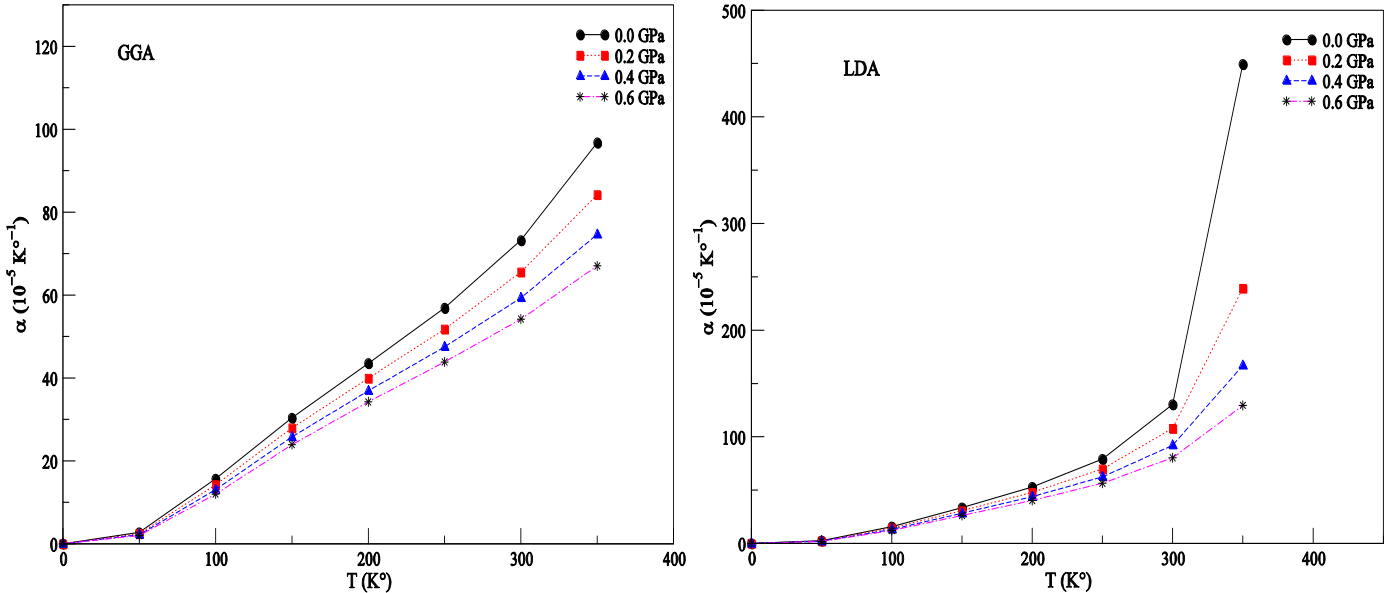


fig V-19: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase α – Orthorhombique)

La figure fig V-19 montre qu'à une pression donnée le coefficient de dilatation thermique augmente avec l'augmentation de la température et lorsque la pression tend vers zéro α devient linéaire. A une température donné α diminue lorsque la pression augmente; le tableau Tab V-4 donne quelques valeurs de α avec les deux approximations LDA et GGA.

TAB. V.4 : La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression ($10^{-5}K^{-1}$)

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		0.0		0.2		0.4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	15.67	15.89	14.26	14.47	13.05	13.24		
200	43.54	52.91	39.95	47.95	36.89	43.81		

Les deux approximations LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de B en fonction de température et les résultats obtenus sont tracés dans le graphe suivant :

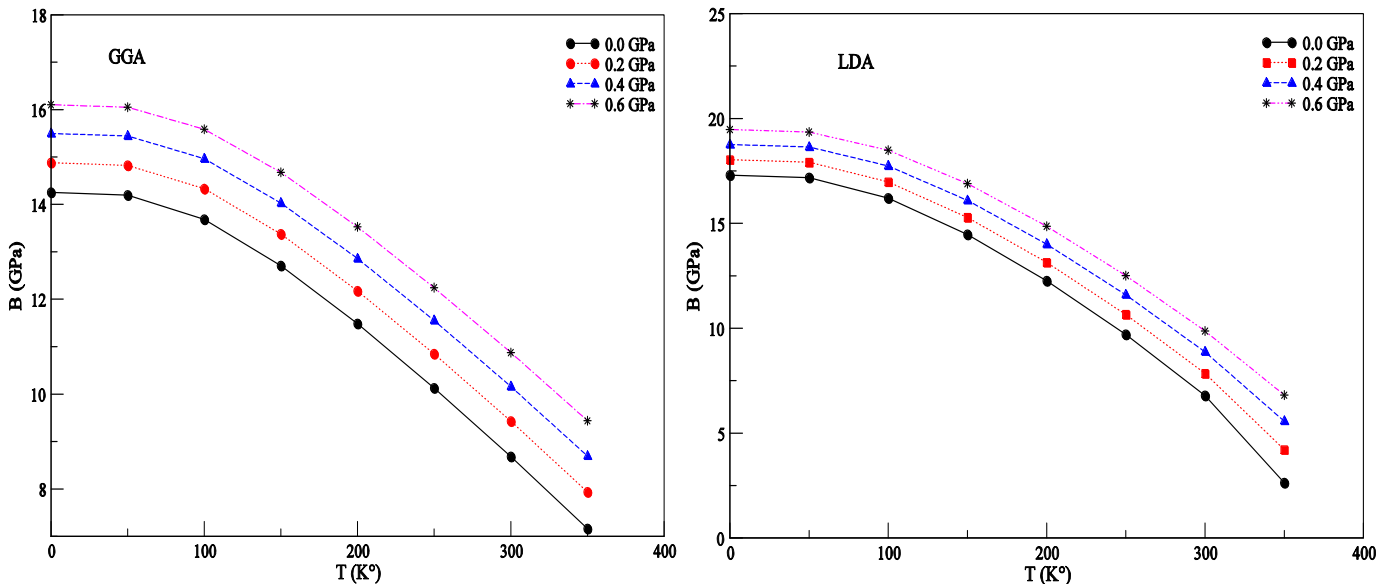


fig V-20: la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase α – Orthorhombique)

A une température donnée la valeur de B augmente en augmentant la pression, mais à une pression donnée elle diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en accord avec la variation du volume de la cellule primitive en fonction de T et P (voir figure fig V-23)

Le tableau Tab V-5 donne quelques valeurs de B à 0, 100 et 200 K° et à pression de 0 ; 0,2 et 0,4 GPa :

TAB. V.5 : La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

T (K°)	0.0		0.2		0.4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	14.25	17.30	14.88	18.03	15.50	18.75
100	13.69	16.21	14.33	16.98	14.96	17.74
200	11.49	12.26	12.18	13.14	12.86	14.00

A pression et température nulle les valeurs de B sont 14,5 GPa (GGA) et 17,3 GPa (LDA) sont inférieures à celle obtenues par la minimisation de l'énergie totale (voir tableau V-2 et V-3). Cette différence est dû à l'énergie du point zéro (zero point energy).

c- La capacité calorifique à volume constant C_v :

La variation de C_v en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-21* :

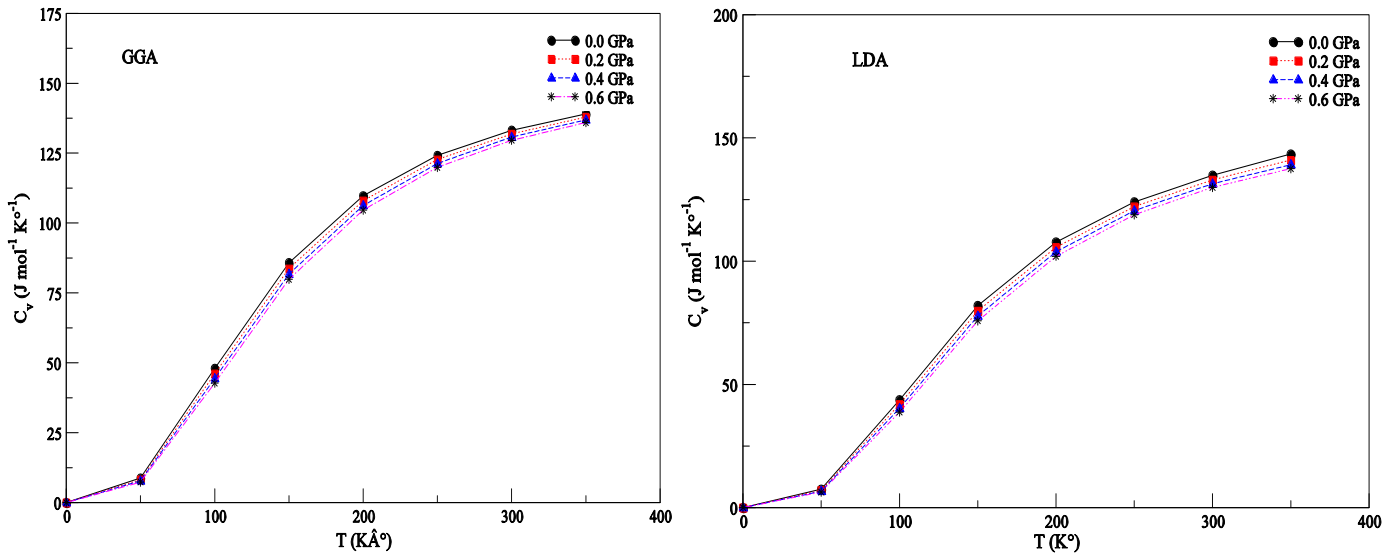


fig V-21: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase α – Orthorhombique)

À une température donnée la valeur de C_v diminue en augmentant la pression, et à une pression donnée et lors une augmentation de température le C_v augmente et atteint la valeur classique de Dulong-Petit ($3 N R$).

Le tableau suivant donne quelques valeurs de C_v à 0, 100 et 200 K° et à pression de 0.0, 0.2 et 0.4 GPa :

TAB. V.6 : la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		0.0		0.2		0.4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	48.02	43.73	46.12	41.94	44.38	40.30		
200	109.75	107.70	107.95	105.67	106.24	103.77		

Les deux approximations LDA et GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température est donnée dans la figure fig V-22 :

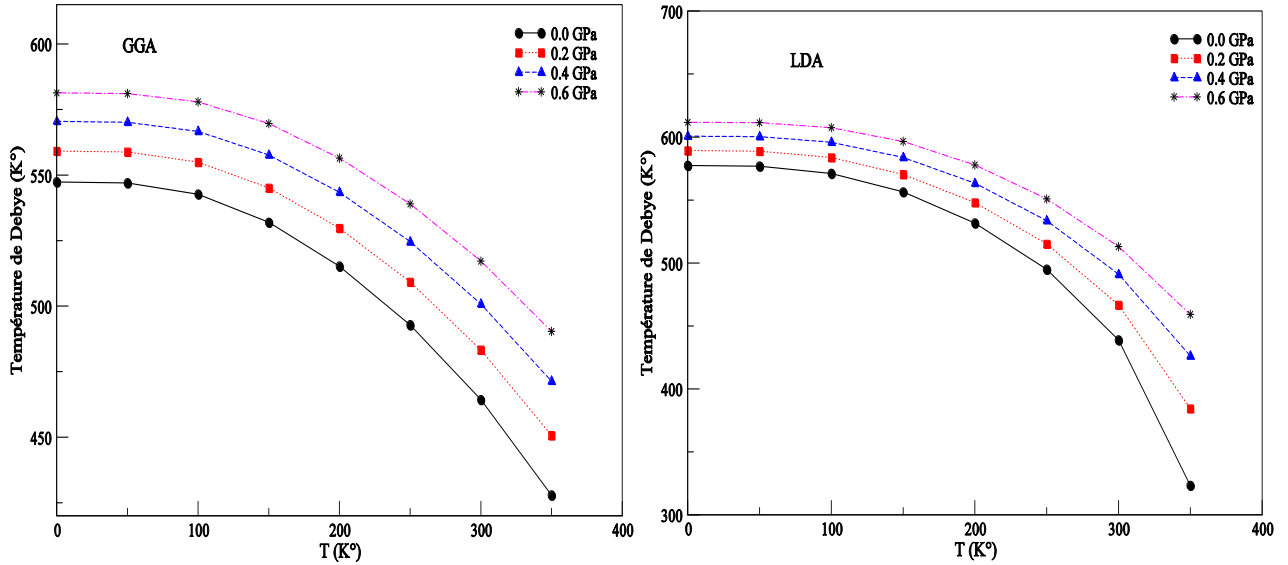


fig V-22 : La variation de la température de Debye θ_D en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase α – Orthorhombique)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 0, 100 et 200 K° et à pression de 0, 0.2 et 0.4 GPa

TAB. V.7 : la variation de la température de Debye θ_D en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$ \ $P (GPa)$	0.0		0.2		0.4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	547.40	577.40	559.18	589.25	570.49	600.69
100	542.71	571.17	554.96	583.77	566.69	595.86
200	515.23	531.72	529.73	548.01	543.45	563.32

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-23 :

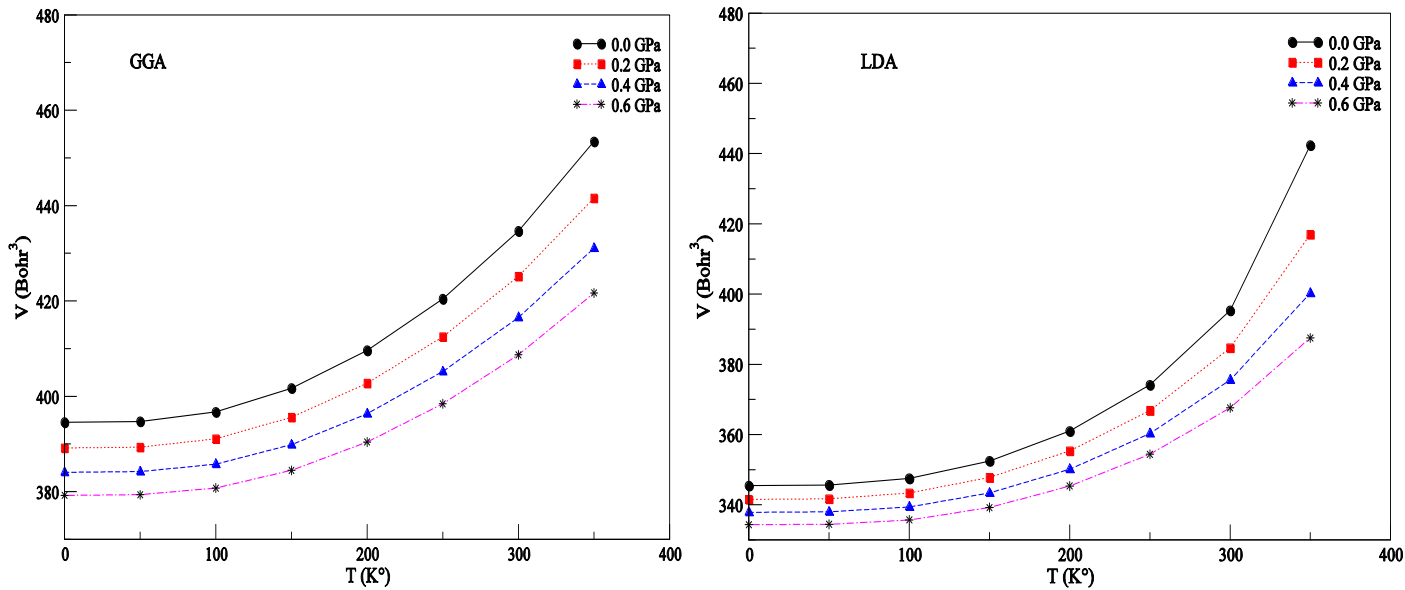


fig V-23 : la variation du volume (V) de la maille primitive en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase α – Orthorhombique)

Si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et lors d'une augmentation de pression avec une valeur de température donnée le volume de la maille primitive diminue.

Le tableau suivant contient quelques valeurs obtenues :

TAB. V.8 : la variation du volume de la cellule primitive en fonction de pression et température avec les méthodes LDA et GGA :

T (K°)	P (GPa)		0.0		0.2		0.4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	394.55	345.45	389.17	341.56	384.08	337.87		
100	396.71	347.52	391.09	343.35	385.78	339.42		
200	409.62	360.99	412.50	355.34	396.37	350.14		

Le volume de la cellule primitive avec les méthodes LDA et GGA est presque le même si on compare ces résultats avec les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW.

5.2.1.2. La phase β (Hexagonale $P63_{mc}$):

La phase hexagonale est observée expérimentalement, comme nous avons vu à 408 K° et à pression nulle [11], et notre diagramme de phase obtenus dans la figure (V-18) montre qu'il y a une transition de phase à P=0 mais à température de 1405 K°, basons sur ces conditions on a calculé les fonctions thermodynamique cité au-dessous de 400 à 700 K° pour la température, et les pressions 1, 2 et 3 GPa,

a- Le module de la dilatation thermique :

La variation de α en fonction de température est donnée dans la figure fig V-24 :

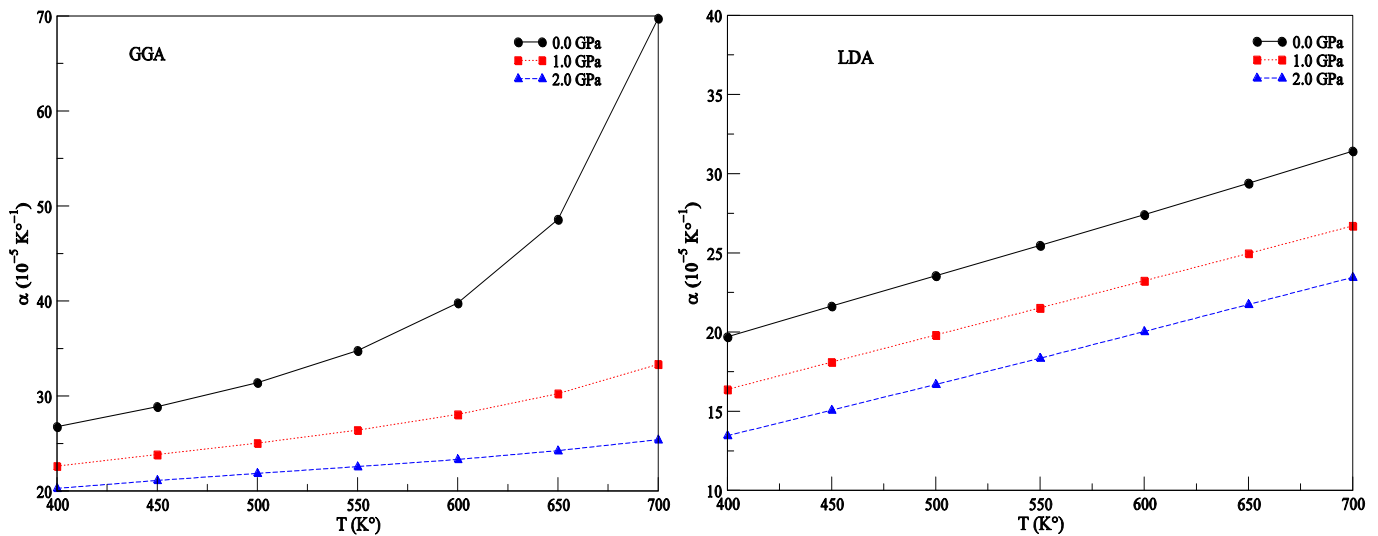


fig V-24: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase β – Hexagonale)

La figure fig V-24 montre qu'à une pression donnée le coefficient de dilatation thermique augmente avec l'augmentation de température, et une température donné α diminue lorsque la pression diminue ;

le tableau Tab V-9 montre la variation de α en fonction de la température et la pression avec les deux méthodes LDA et GGA :

TAB. V.9: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de pressions et températures avec GGA et LDA ($10^{-5} K^{-1}$) :

T (K°)	0		1		2	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
400	26.76	19.69	22.63	16.37	20.28	13.46
500	31.41	23.55	25.05	19.81	21.85	16.69

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de B en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-25* :

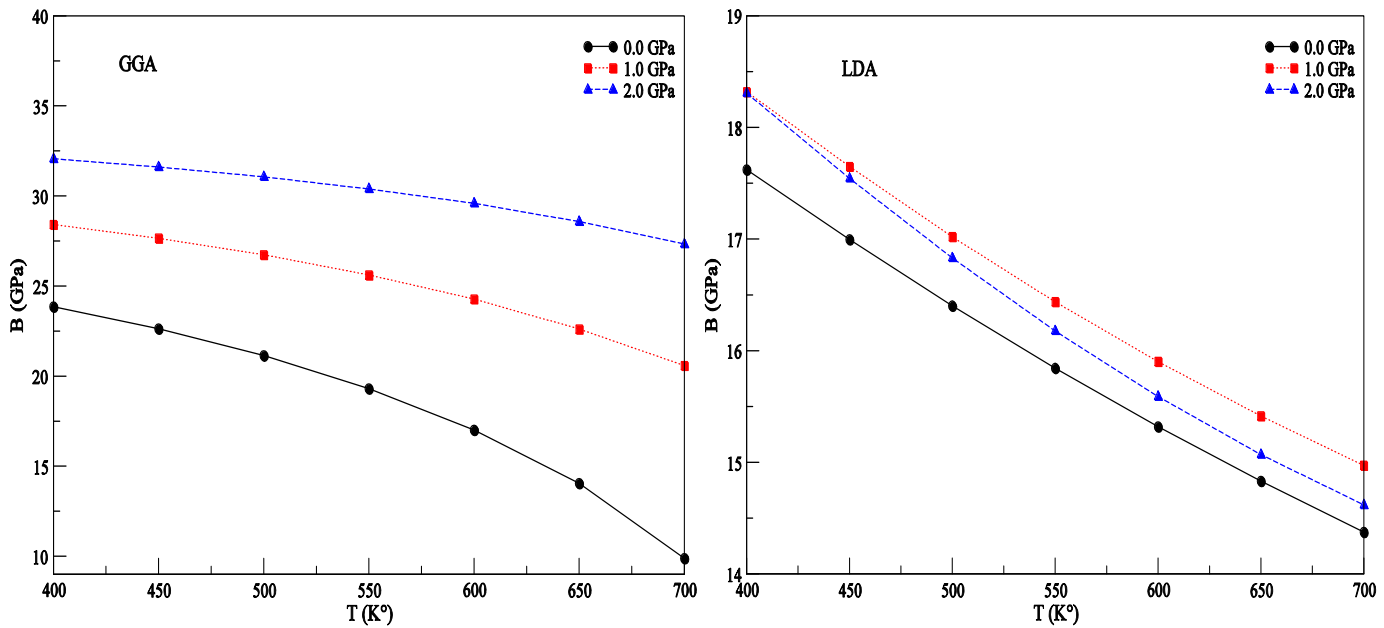


fig V-25 : la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase β – Hexagonale)

La figure *fig V-25* montre qu'à une température donnée avec une augmentation de pression le B augmente, et à une pression donnée avec une augmentation de température le module B diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de B à 400 et 500 K° à pression de 0, 1 et 2 GPa :

TAB. V.10: La variation du module de compressibilité en fonction de la température et pressions avec GGA et LDA

T (K°) \ P (GPa)	0		1		2	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
400	23.85	17.62	28.41	18.32	32.06	18.31
500	21.13	16.40	26.73	17.02	31.06	16.83

Les deux approximations LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

c- La capacité calorifique à volume constant :

La variation de C_v en fonction de température est donnée dans la figure fig V-26:

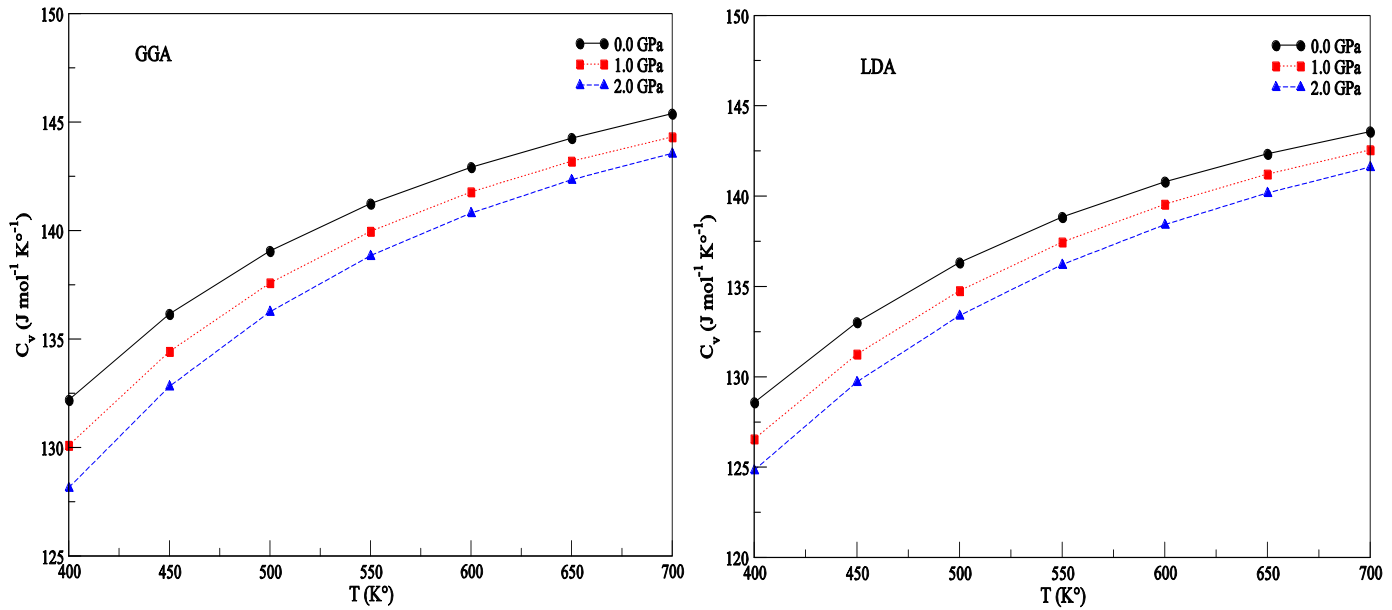


fig V-26 : la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase β – Hexagonale)

À une température donnée et une augmentation de pression le C_v diminue, et à une pression donnée et lors une augmentation de température le C_v augmente et tend vers la valeur classique de Dulong-Petit ($3 N R$).

Le tableau suivant donne quelque valeur de C_v à 400 et 500 K° à pression de 0, 1 et 2 GPa :

TAB. V.11: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et pression avec GGA et LDA

T (K°)	P (GPa)		0		1		2	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
400	132.19	128.58	130.10	126.56	128.14	124.83		
500	139.06	136.33	137.59	134.76	136.26	133.39		

Les deux approximations LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température est donnée dans la figure fig V-27 :

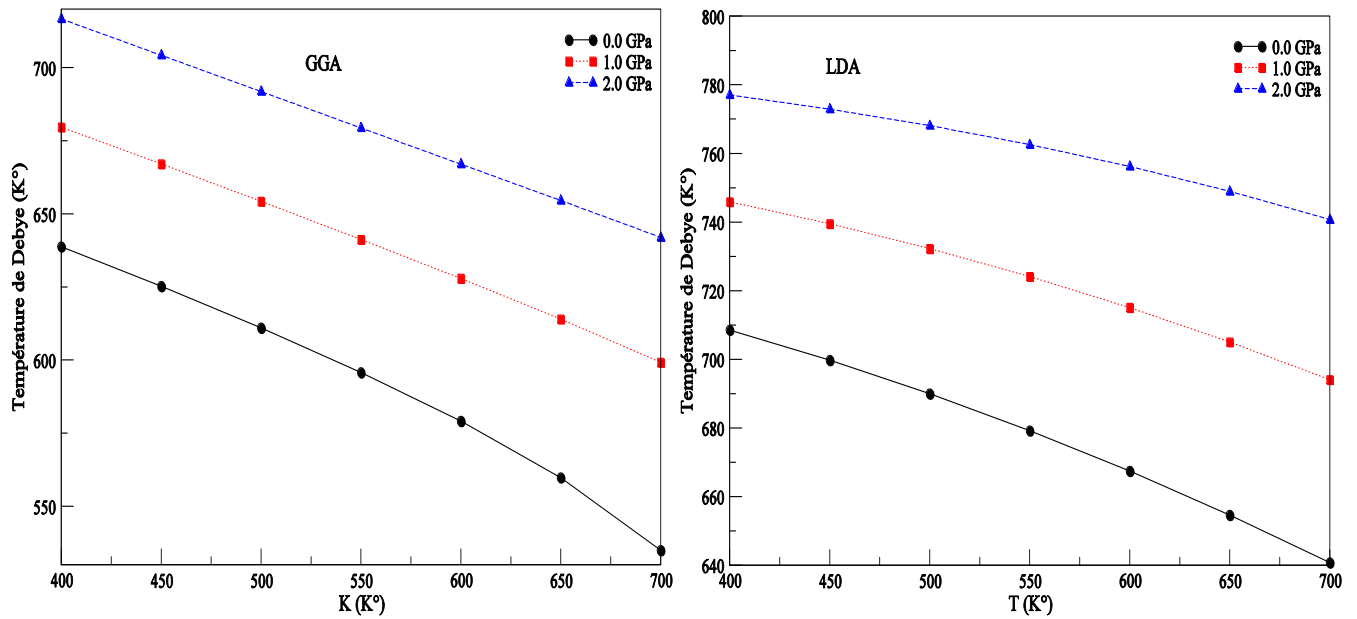


fig V-27: la variation de la température de Debye θ_D en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase β – Hexagonale)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 400 et 500 K° et à pression de 0, 1 et 2 GPa :

TAB. V.12: la variation de θ_D en fonction de températures et pressions avec GGA et LDA :

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$	0		1		2	
		GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
400		638.78	708.55	679.65	745.89	716.66	777.04
500		610.96	690.00	654.29	732.26	691.83	768.11

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-28 :

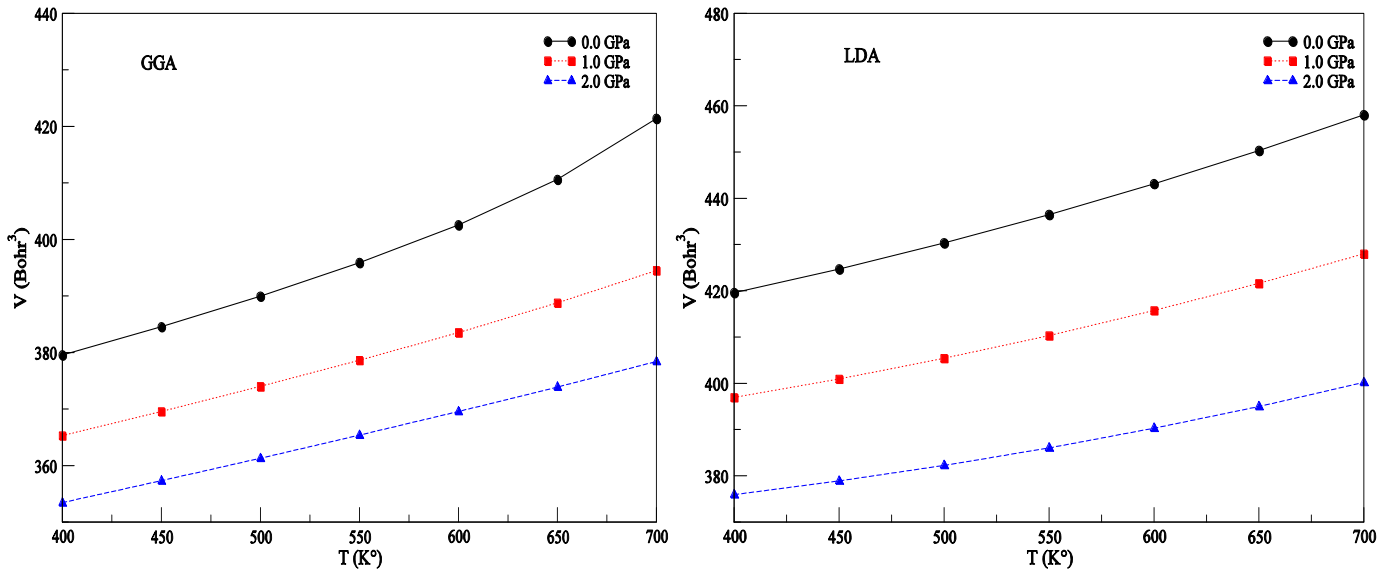


fig V-28 : la variation du volume de la cellule primitive V en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase β – Hexagonale)

On remarque que, si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et lors d'une augmentation de pression avec une température donnée le volume diminue.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de V à 400 et 500 K° et à des pressions de 0, 1 et 2 GPa :

TAB. V.13: la variation du volume de la cellule primitive en fonction de la température et des pressions avec GGA et LDA:

T (K°)	P (GPa)		0		1		2	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
400	379.54	419.59	365.30	396.94	353.43	375.92		
500	389.94	430.33	374.00	405.42	361.29	382.27		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

5.2.1.3. La phase γ (Pseudo-Tetragonale $Ama2$):

La phase Pseudo-Tetragonale est observée expérimentalement lors une augmentation de pression 1.2 – 10 GPa [12] et à température ambiante, et notre diagramme de phase obtenus dans la figure (V-18) montre qu'il y a une transition de phase de la phase Orthorhombique à la phase pseudo-Tetragonale à température ambiante et à pression 2.2 – 7.15 GPa, basons sur ces conditions on va tenter de calculé les fonctions thermodynamique cité au-dessous 0 à 400 K° pour la température, et les pressions 6, 8 et 10 GPa .

a- Le coefficient de la dilatation thermique :

La variation de α en fonction de température est donnée dans la figure fig V-29 :

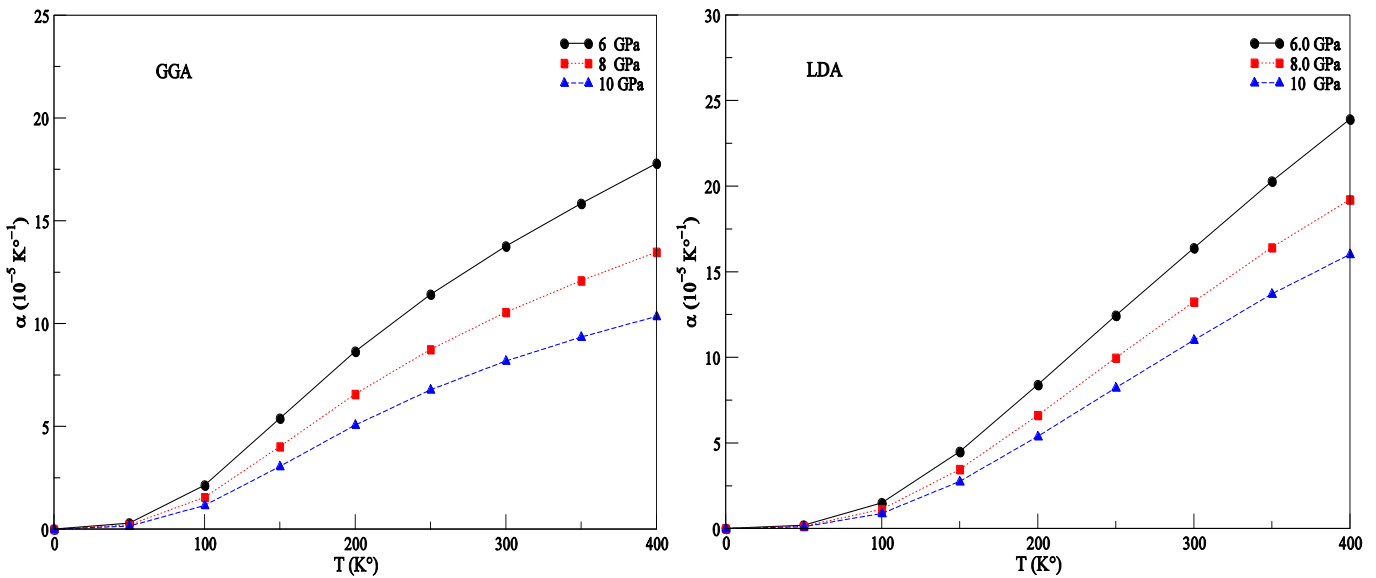


fig V-29: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $LiBH_4$ (Phase γ - Pseudo-Tetragonale)

La figure fig V-29 montre qu'à une pression donnée le coefficient de la dilatation thermique augmente lorsque la température augmente, et à une température donnée α diminue lorsque la pression augmente.

Le tableau suivant montre la variation de α en fonction de la température et la pression avec les deux approximations LDA et GGA :

TAB. V.14 : Le coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA ($10^5 K^{-1}$)

T (K°)	6		8		10	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
100	2.14	1.51	1.55	1.13	1.15	0.88
200	8.65	8.40	6.57	6.63	5.06	5.38
300	13.77	16.39	10.55	13.25	8.18	11.02

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de B en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-30* :

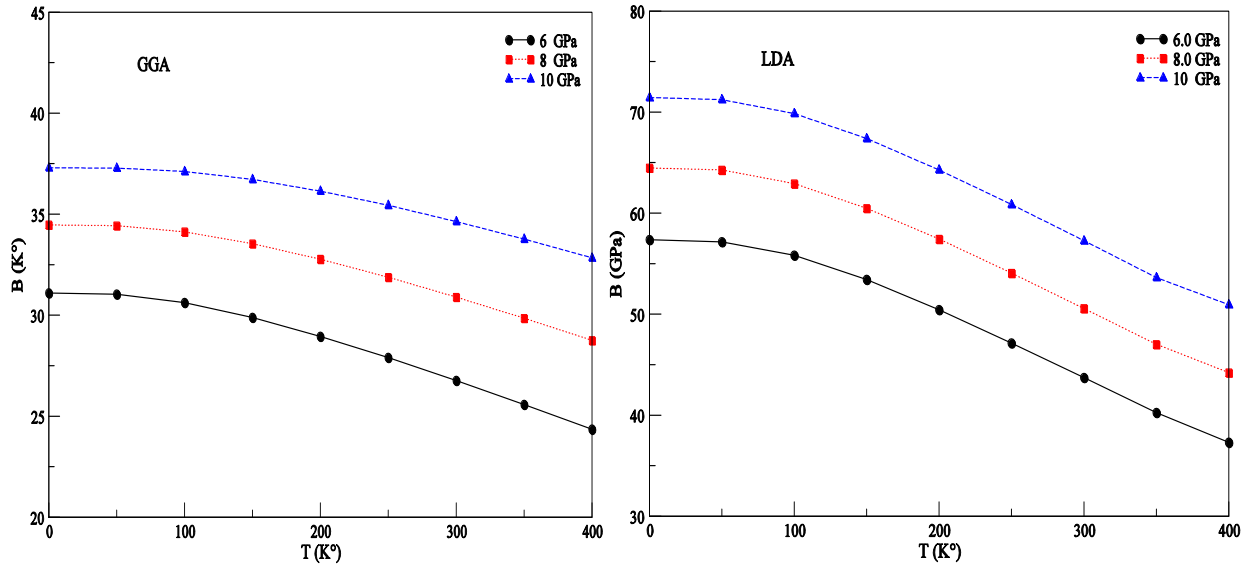


fig V-30: la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase β – Pseudo-Tetragonale)

La figure *fig V-30* montre qu'à une température donnée avec une augmentation de pression le B augmente, mais à une pression donnée avec une augmentation de température le module B diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de B à 100, 200 et 300 K° et à pression de 6, 8 et 10 GPa :

TAB. V.15 : La variation du module de compressibilité en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		6		8		10	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
100	30.62	55.83	34.13	62.92	37.11	69.86		
200	28.95	50.43	32.77	57.43	36.15	64.28		
300	26.77	43.72	30.90	50.56	34.64	57.27		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

c- La capacité calorifique à volume constant C_v :

La variation de C_v en fonction de température et est donnée dans la figure fig V-31 :

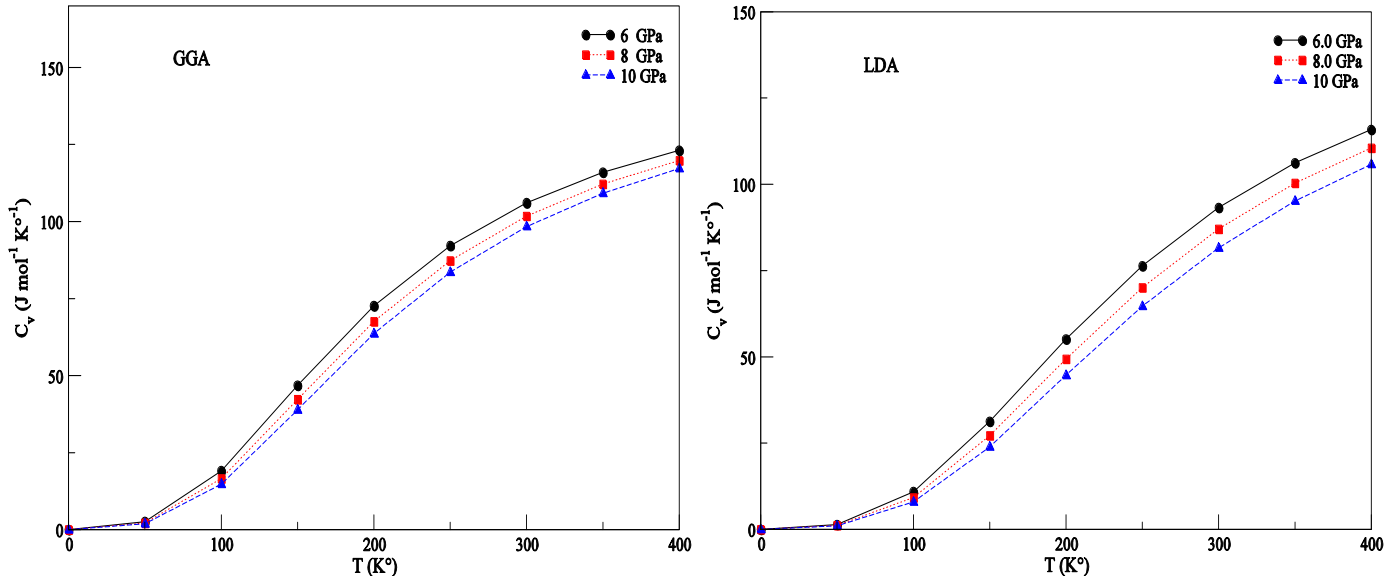


fig V-31: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase γ – Pseudo-Tetragonale)

À une température donné et une augmentation de pression le C_v diminue, et lorsque la température augmente avec une pression donné le C_v augmente et atteint la valeur classique de Dulong-Petit ($3 N R$).

Le tableau suivant donne quelques valeurs de C_v à 100, 200 et 300 K° et à pression de 6, 8 et 10 GPa :

TAB. V.16 : la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA :

T (K°)	6		8		10	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
100	19.08	10.94	16.59	9.25	14.81	7.97
200	72.65	55.14	67.57	49.42	63.64	44.68
300	106.05	93.25	101.77	87.06	98.39	81.61

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température est donnée dans la figure fig V-32 :

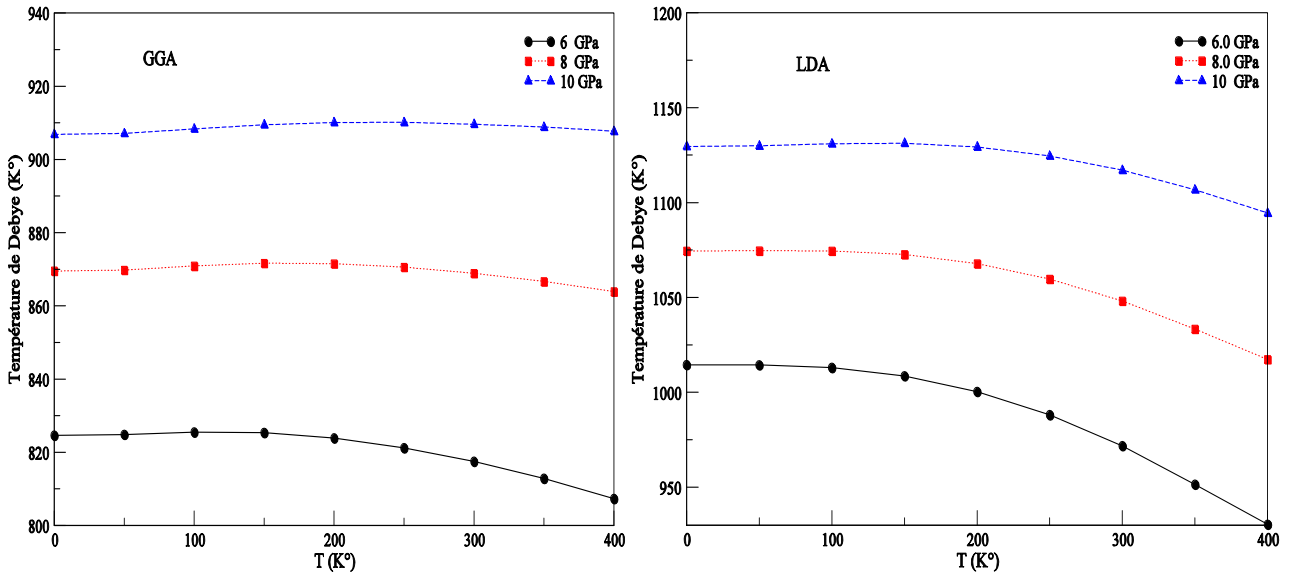


fig V-32: La variation du température de Debye θ_D en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase γ – Pseudo-Tetragonale)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 100, 200 et 300 K° et à pression de 6, 8, 10 GPa

TAB. V.17 : la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

T (K°)	6		8		10	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
100	825.53	1013.05	870.90	1074.53	908.33	1130.98
200	823.89	1000.39	871.54	1067.79	910.10	1129.27
300	817.48	971.82	868.91	1048.12	909.65	1117.03

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-33:

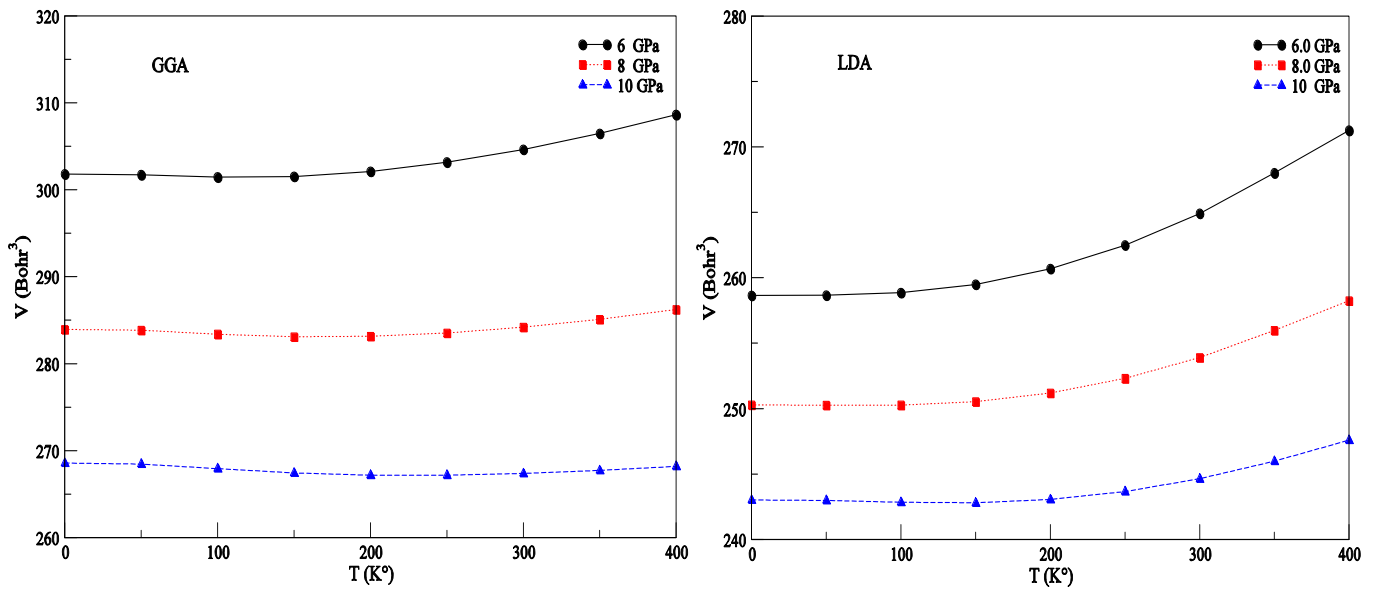


fig V-33 : la variation du volume de la cellule primitive (V) en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase $\gamma - \text{Ama2}$)

On remarque que, si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et lors une augmentation de pression et une température fixe le volume diminue.

Le tableau suivant contient quelques valeurs obtenues :

TAB. V.18 : la variation du volume de la cellule primitive en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

T (K°)	P (GPa)		6		8		10	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
100	301.45	258.86	283.40	250.27	267.94	242.84		
200	302.10	260.69	283.14	251.19	267.18	243.06		
300	304.63	264.92	284.21	253.90	267.37	244.64		

Le volume de la cellule primitive avec les méthodes LDA et GGA est presque les mêmes si on compare ces résultats avec les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW.

5.2.1.4. La phase ω (c.f.c F-43m):

La phase c.f.c (F-43m) est observée expérimentalement lors une augmentation de pression plus de 18.1 GPa [12] et à température ambiante, et le diagramme de phase obtenu dans la figure (V-18) montre qu'il y a une transition de phase de la phase pseudo-Tetragonale à la phase c.f.c à température ambiante et à pression plus de 7.15 GPa, basons sur ces résultats on a calculé les fonctions thermodynamique cité au-dessous dans l'intervalle [400 – 700] K° pour la température, et les pressions 8, 10 et 12 GPa :

a- **Le coefficient de la dilatation thermique :**

La variation de α en fonction de température et est donnée dans la figure fig V-34 :

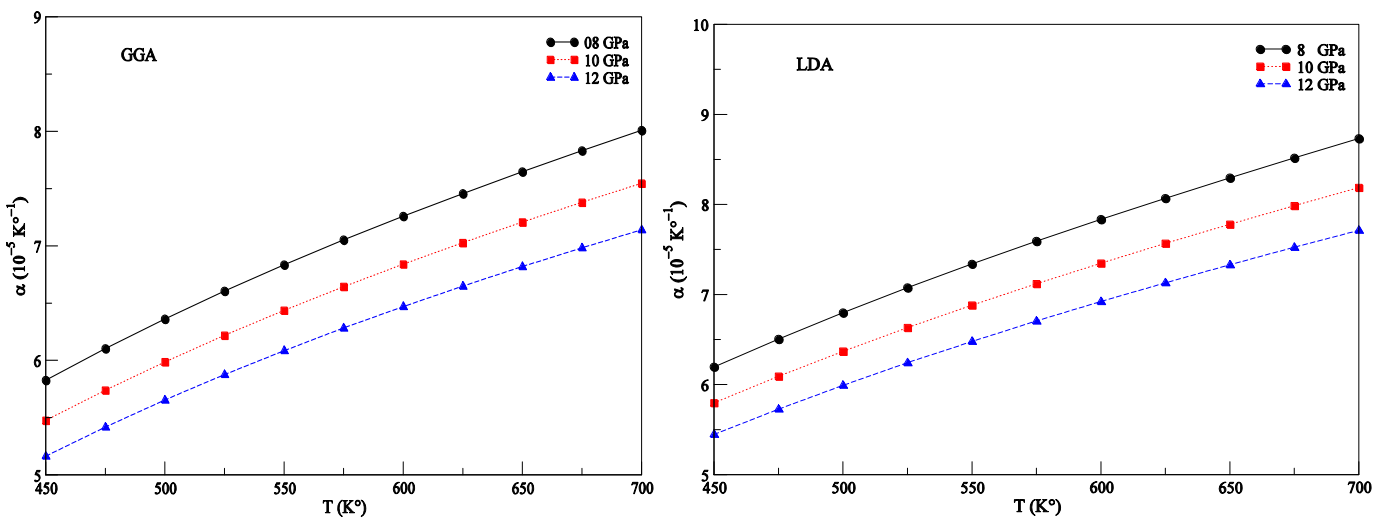


fig V-34: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase cfc – F – 43m)

La figure fig V-34 montre qu'à une pression donnée le coefficient de dilatation thermique augmente si la température augmente. Et à une température donnée α diminue lorsque la pression augmente.

Le tableau suivant montre la variation de α en fonction de la température et la pression avec les deux méthodes LDA et GGA :

TAB. V.19 : la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et presssion avec LDA et GGA

T (K°)	P (GPa)		8		10		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
450	5.83	6.20	5.48	5.80	5.16	5.45		
550	6.83	7.34	6.44	6.88	6.09	6.48		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de B en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-35* :

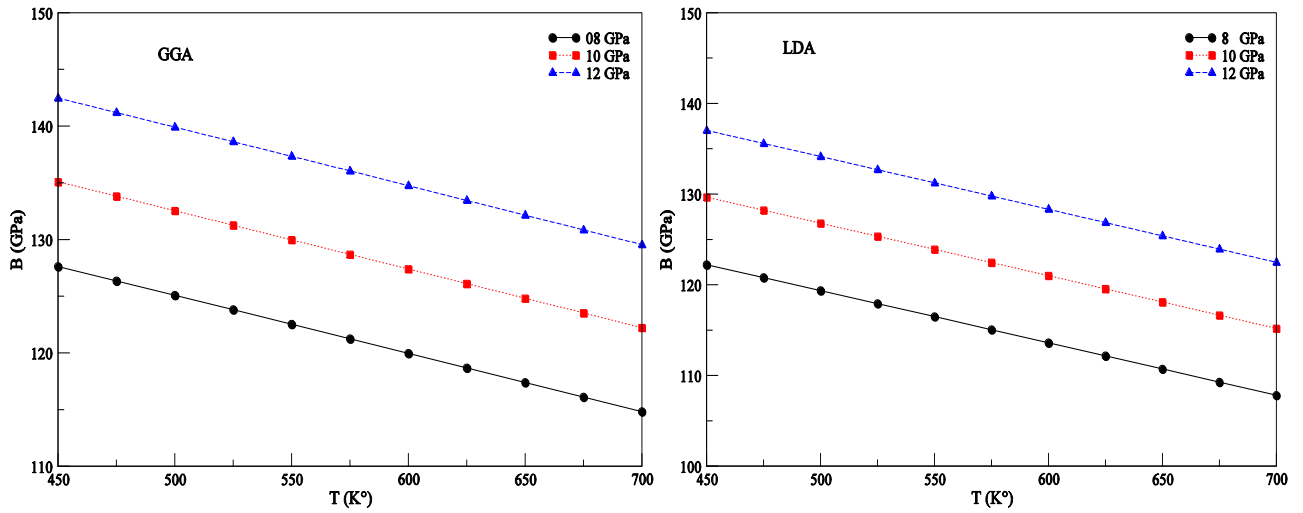


fig V-35 : la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase cfc – F-43m)

la figure *fig V-35* montre qu'à une température donnée avec une augmentation de pression le B augmente, mais à une pression donnée avec une augmentation de température le module B diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de B à 450 et 550 K° et à pression de 8, 10 et 12 GPa

TAB. V.20 : La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pressions avec les méthodes LDA et GGA

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		8		10		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
450	127.62	122.21	135.09	129.66	142.47	137.01		
550	122.53	116.49	129.98	123.91	137.34	131.24		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

c- La capacité calorifique à volume constant C_v :

La variation de C_v en fonction de température est donnée dans la figure fig V-36:

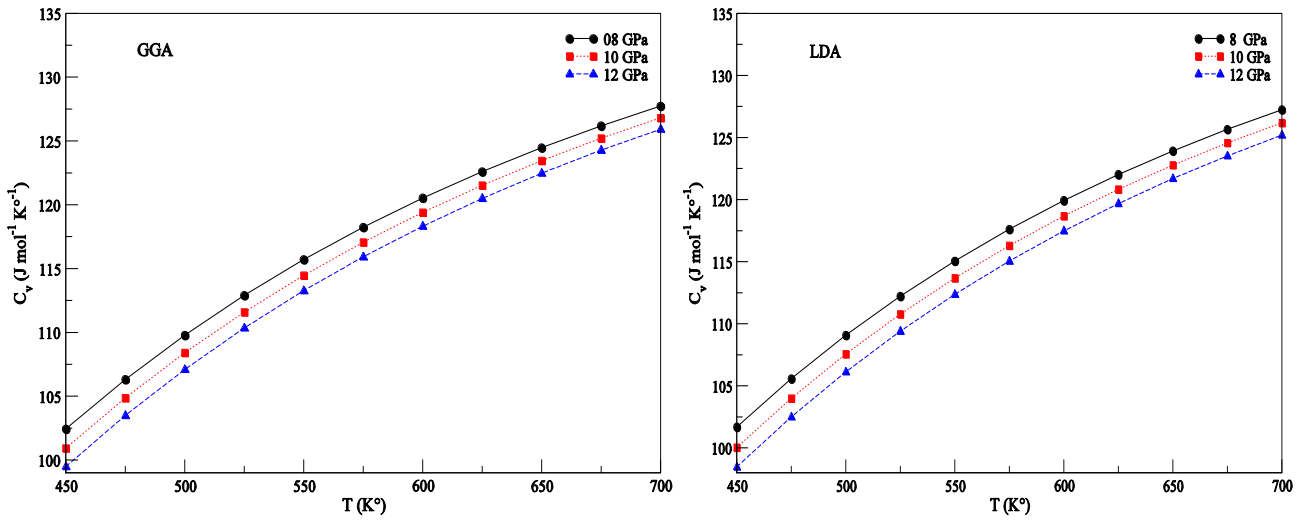


fig V-36: la variation du capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase $\text{cfc}_F - 43\text{m}$)

À une température donné et une augmentation de pression le C_v diminue, et à une pression donné et lors une augmentation de température le C_v augmente, et lorsque la température augmente le C_v et tend vers la valeur classique de Dulong-Petit ($3NR$).

Le tableau suivant donne quelque valeur de C_v à 450 et 550 K° et à pression de 8, 10 et 12 GPa :

TAB. V.21 : la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA :

$T (K^\circ)$	8		10		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
450	102.44	101.68	100.93	100.04	99.49	98.46
550	115.71	115.05	114.47	113.68	113.27	112.36

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température et est donnée dans la figure fig V-37 :

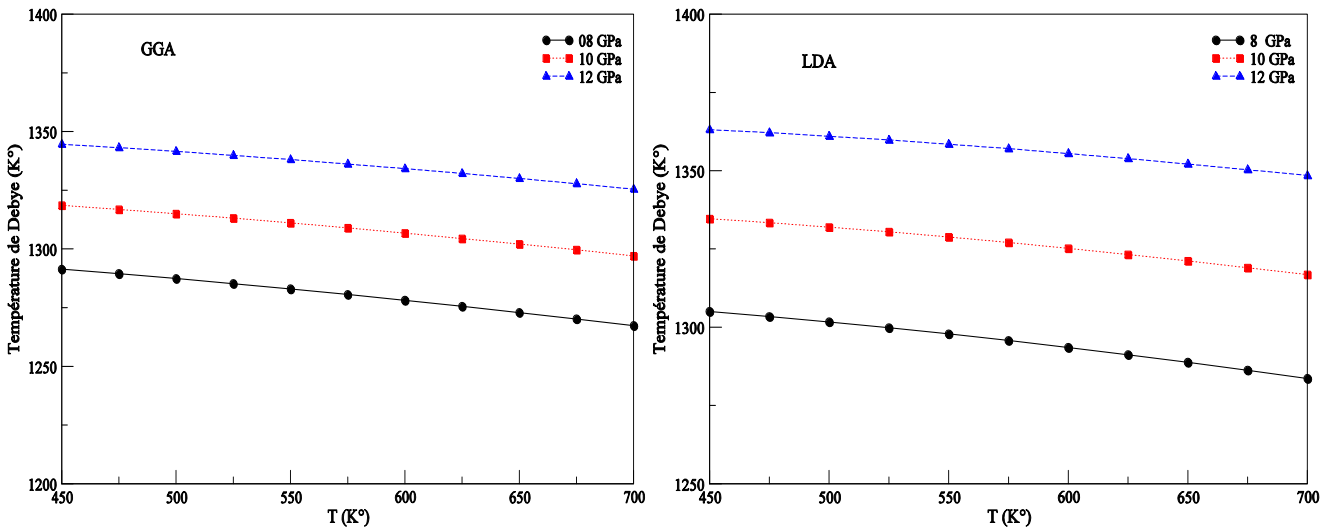


fig V-37: La variation du température de Debye θ_D en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase $cfc_F - 43m$)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 450 et 550 K° et à pression de 8, 10 et 12 GPa

TAB. V.22 : la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et la pressions avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$ \ $P (GPa)$	8		10		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
450	1291.38	1305.00	1318.55	1334.67	1344.64	1363.12
550	1282.96	1297.84	1311.10	1328.82	1338.08	1358.47

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-37 :

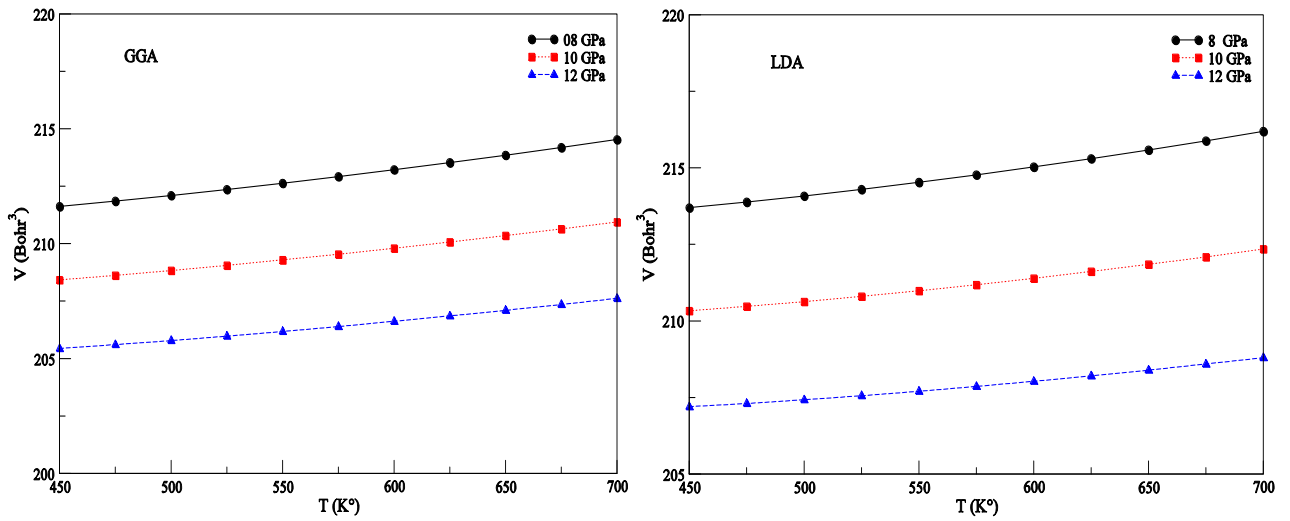


fig V-38 : la variation du volume de la maille primitive (V) en fonction de température du composé LiBH_4 (Phase cfc - F - 43m)

On remarque que, si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et lors d'une augmentation de pression et à une température fixe le volume diminue.

Le tableau suivant contient quelques valeurs obtenues :

TAB. V.23 : le volume de la cellule primitive en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$ \ $P (GPa)$	8		10		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
450	211.62	213.70	208.42	210.33	205.44	207.20
550	212.63	214.53	209.29	210.99	206.18	207.70

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

5.2.2. Pour le composé $NaBH_4$:

5.2.2.1. La phase α (c. f. c $F - 43m$):

La phase *c. f. c* ($F - 43m$) est observée expérimentalement sous des conditions ambiantes [6, 16, 17] et le diagramme de phase obtenus dans la figure (V-17) montre que la phase *c.f.c* se figure quand la température atteint $371 K^\circ$ et à pression nulle, basons sur ces résultats on a calculé les fonctions thermodynamique cité au-dessous tel que la température allant de 300 à $700 K^\circ$ et les pressions 0, 2 et 4 GPa :

a- Le coefficient de la dilatation thermique :

La variation de α en fonction de température et les résultats sont tracés dans le graphe suivant :

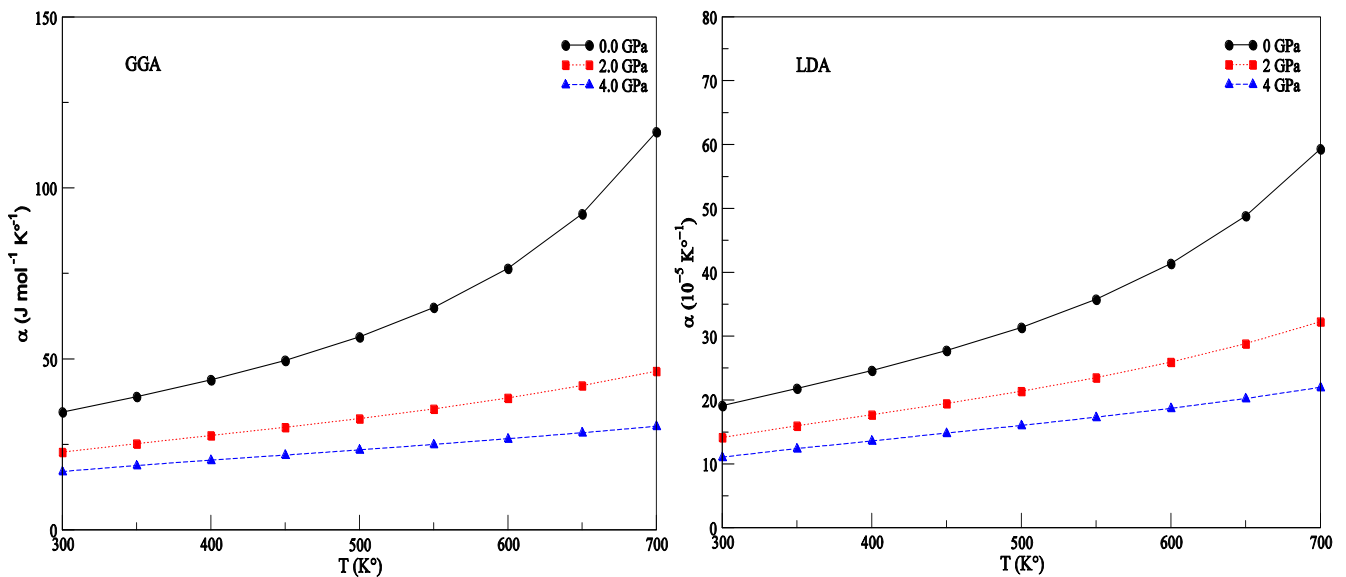


fig V-39: La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase *c. f. c* - $F - 43m$)

La figure fig V-39 montre qu'à une pression donnée le coefficient de dilatation thermique augmente avec une augmentation de température, et si la température est fixe avec une augmentation de pression α diminue.

Le tableau suivant montre la variation de α en fonction de la température et la pression avec les deux méthodes LDA et GGA :

TAB. V.24 : Le coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température et la pression ave LDA et GGA

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	34.47	19.12	22.77	14.15	17.07	11.05		
450	49.53	27.73	29.99	19.47	21.89	14.81		
600	76.46	41.38	38.57	25.94	26.63	18.69		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de B en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-40* :

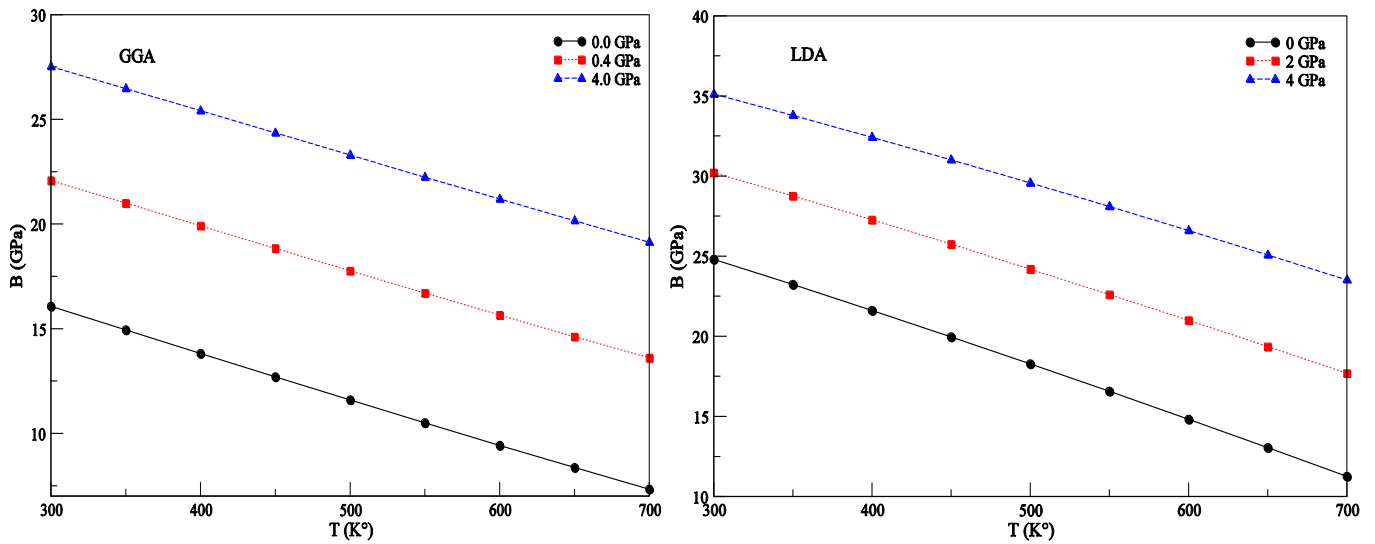


fig V-40: la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé NaBH₄(Phase cfc – F-43m)

la figure *fig V-40* montre qu'à une température donnée avec une augmentation de pression le B augmente, mais à une pression donnée avec une augmentation de température le module B diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de B à 300, 450 et 600 K° et à pression de 0, 2 et 4 GPa :

TAB. V.25 : La variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	16.06	24.80	22.07	30.21	27.52	35.12		
450	12.71	19.96	18.84	25.75	24.35	31.01		
600	9.43	14.82	15.65	20.99	21.20	26.60		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

c- La capacité calorifique à volume constant C_v :

La variation de C_v en fonction de température est donnée dans la figure fig V-41:

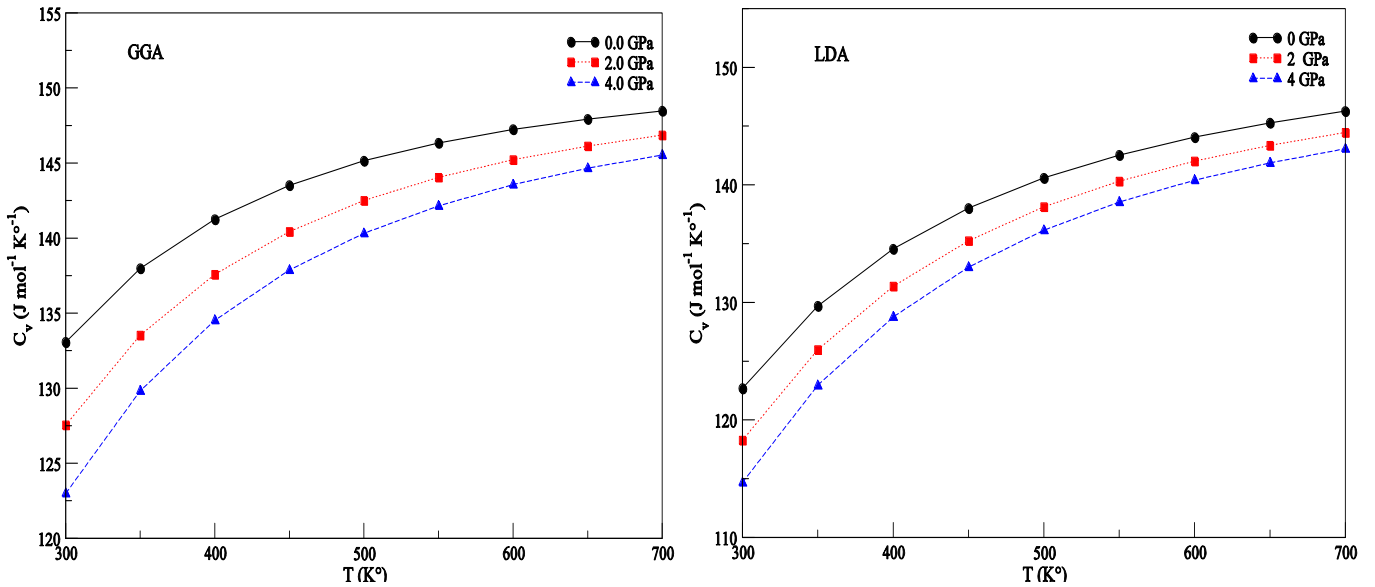


fig V-41: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase $cfc_F - 43m$)

À une température donné et une augmentation de pression le C_v diminue, et lorsque la température augmente le C_v augmente et tend vers la valeur classique de Dulong-Petit ($3NR$) avec une pression fixe.

Le tableau suivant donne quelque valeur de C_v à 300, 450 et 550 K° et à pression de 0, 2 et 4 GPa

TAB. V.26 : la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA :

$T (K^\circ)$	0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	133.07	122.69	127.55	118.28	122.99	114.68
450	143.52	138.02	140.44	135.25	137.87	133.00
600	147.24	144.06	145.23	142.01	143.56	140.40

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température est donnée dans la figure fig V-42 :

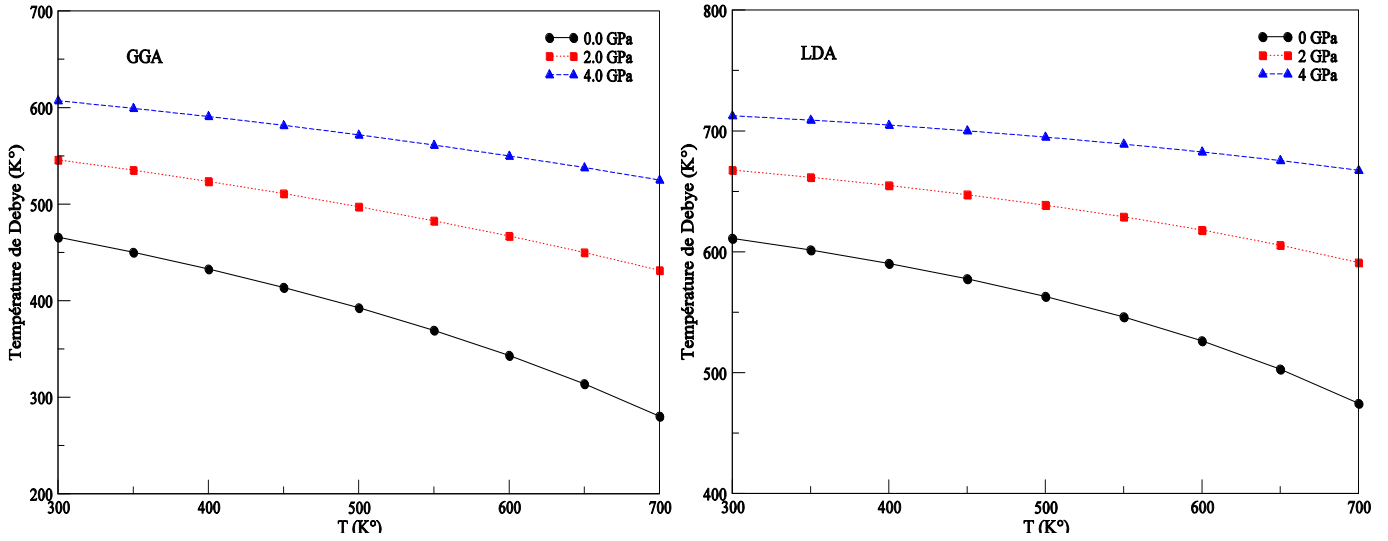


fig V-42 : La variation de la température de Debye θ_D en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase $c_f c_F - 43m$)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 300, 450 et 600 K° et à pressions de 0, 2 et 4 GPa

TAB. V.27 : la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et de pression avec les méthodes LDA et GGA

T (K°)	P (GPa)		0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	465.70	611.07	545.82	667.61	607.09	712.58		
450	413.73	577.63	510.99	647.29	581.55	700.17		
600	343.23	526.31	466.91	617.96	549.85	682.71		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-43:

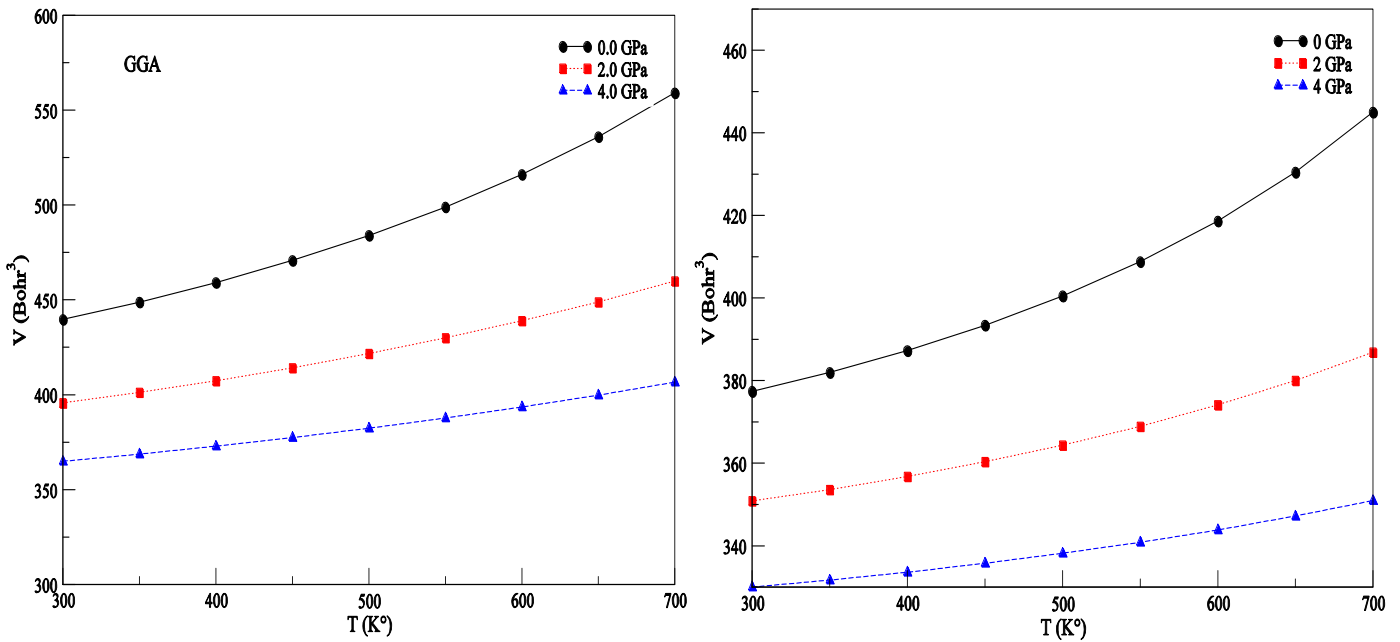


fig V-43 : la variation du volume de la maille primitive (V) en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase $\text{cfc} - F - 43m$)

On remarque que, si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et lors une température constante et une augmentation de pression le volume diminue.

Le tableau suivant contient quelques valeurs obtenues :

TAB. V.28: la variation du volume de la cellule primitive en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	439.66	377.38	395.67	350.87	364.93	330.01		
450	470.74	393.40	414.23	360.33	377.46	335.77		
600	516.09	418.63	438.96	374.11	393.57	343.86		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

5.2.2.2. La phase β (tétraгонаle- $P\bar{4}2_1c$) :

La phase *tétraгонаle* – $P\bar{4}2_1c$ est observée expérimentalement à pression nulle et à une température de 190 K° [26,27] et, et le diagramme de phase obtenu dans la figure (V-17) montre que la phase tétraгонаle existe quand la température au-dessus de 371 K° et pression nulle, basons sur ces résultats on a calculé les fonctions thermodynamique cité au-dessous dans l'intervalle [0 – 300] K° pour la température, et les pressions 0, 2, 4GPa :

a- Le module de la dilatation thermique :

La variation de α en fonction de température est donnée dans la figure fig V-44 :

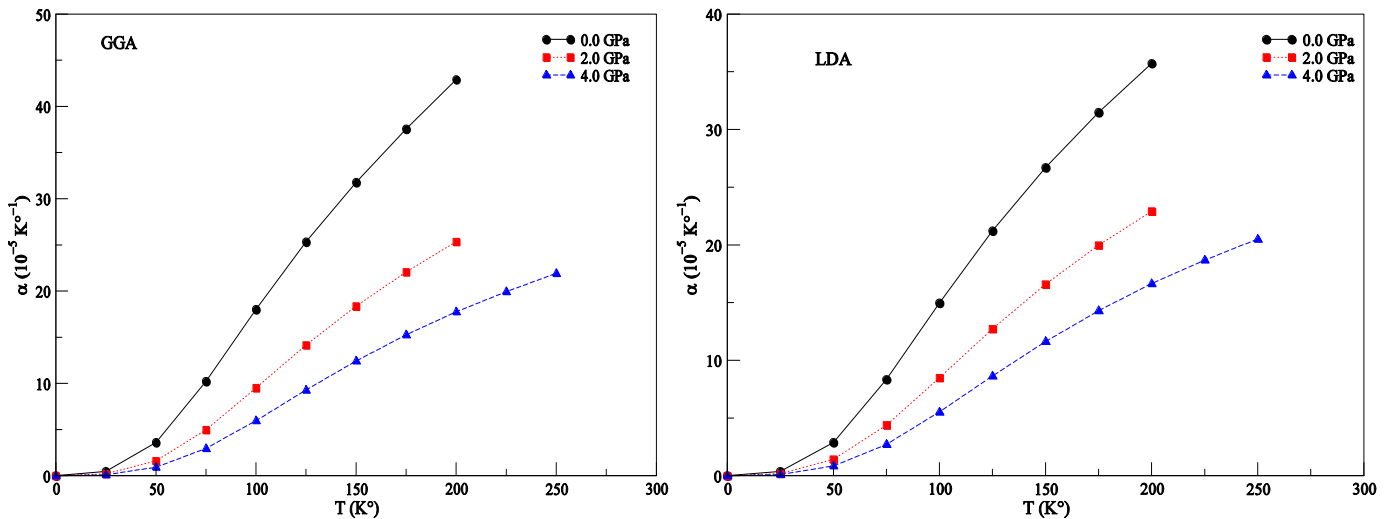


fig V-43: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé $NaBH_4$ (Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_1c$)

La figure fig V-44 montre qu'à une pression donnée le coefficient de la dilatation thermique augmente avec une augmentation de température, et à une température donné α diminue lorsque la pression augmente ;

Le tableau suivant montre la variation de α en fonction de la température et la pression avec les deux méthodes LDA et GGA :

TAB. V.29 : la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA

T (K°)	P (GPa)		0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	18.01	14.96	9.51	8.49	5.97	5.53		
200	42.91	35.73	25.35	22.92	17.75	16.65		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-45* :

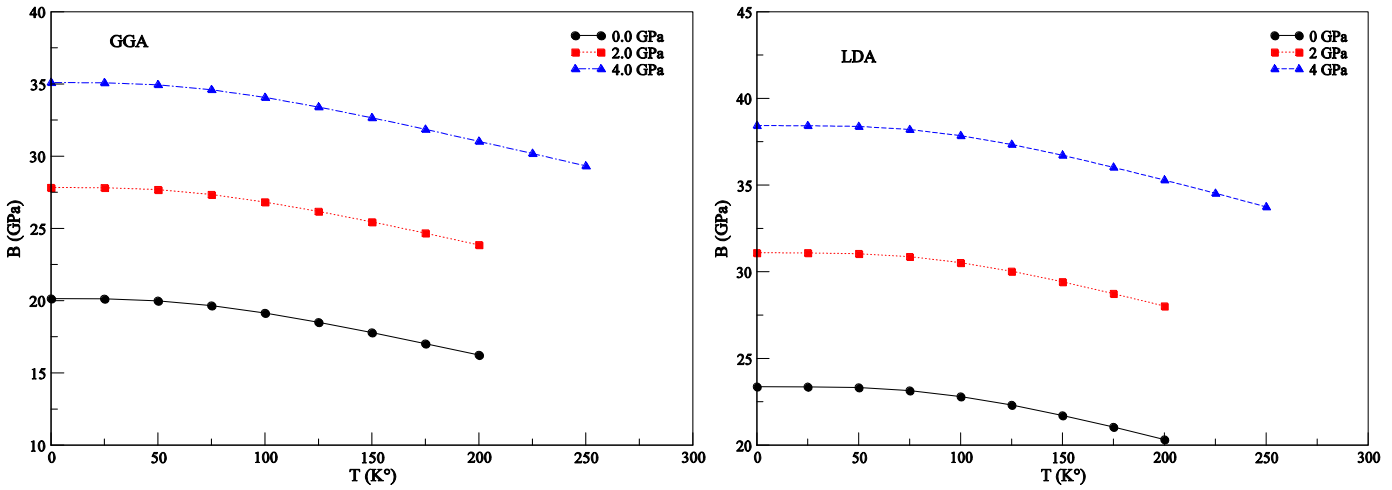


fig V-45 : la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé NaBH_4 (Tetragonale – $P\bar{4}2_1c$)

La figure *fig V-45* montre qu’à une température donnée avec une augmentation de pression le B augmente, mais à une pression donnée avec une augmentation de température le module B diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de B à 0, 100, 200 K° et à pression de 0, 2, 4 GPa :

TAB. V.30: la variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$ \ $P (GPa)$	0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	20.14	23.37	27.83	31.09	35.09	38.43
100	19.15	22.80	26.82	30.52	34.07	37.85
200	16.23	20.32	23.87	28.02	31.02	35.29

La phase Tetragonale – $P\bar{4}2_1c$ est la phase la plus stable, comme nous avons vu dans la méthode FP-LAPW, donc à $T=0$ et à $P=0$, on peut voir facilement et comparé nos résultats obtenus avec la méthode quasi-harmonique de Debye, ils sont presque les mêmes.

c- La capacité calorifique à volume constant C_v :

La variation de C_v en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-46* :

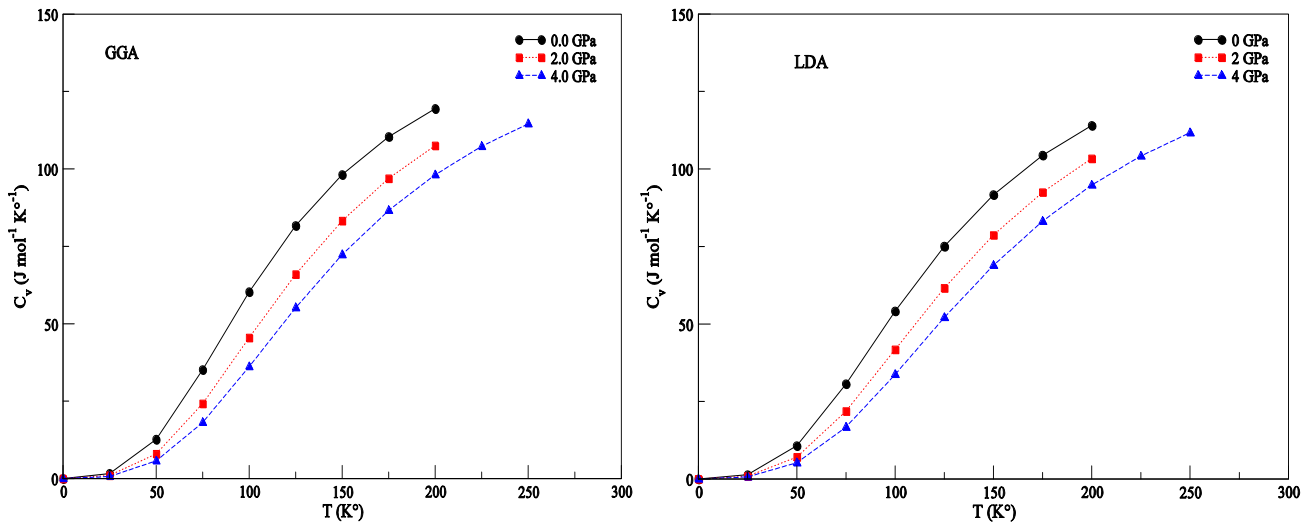


fig V-46: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé NaBH_4 (Tetragonale – $P\bar{4}2_1c$)

À une température donnée et une augmentation de pression le C_v diminue, et lorsque la température augmente le C_v augmente et tend vers la valeur classique de Dulong-Petit ($3 N R$) avec une pression constante.

Le tableau suivant donne quelque valeur de C_v à 0, 100 et 200 K° et à pression de 0, 2 et 4 GPa :

TAB. V.31 : la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et pression avec LDA et GGA :

$T (K^\circ)$ \ $P (GPa)$	0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	60.30	54.15	45.49	41.79	36.15	33.73
200	119.46	114.05	107.55	103.40	98.11	94.80

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température est donnée dans la figure fig V-47:

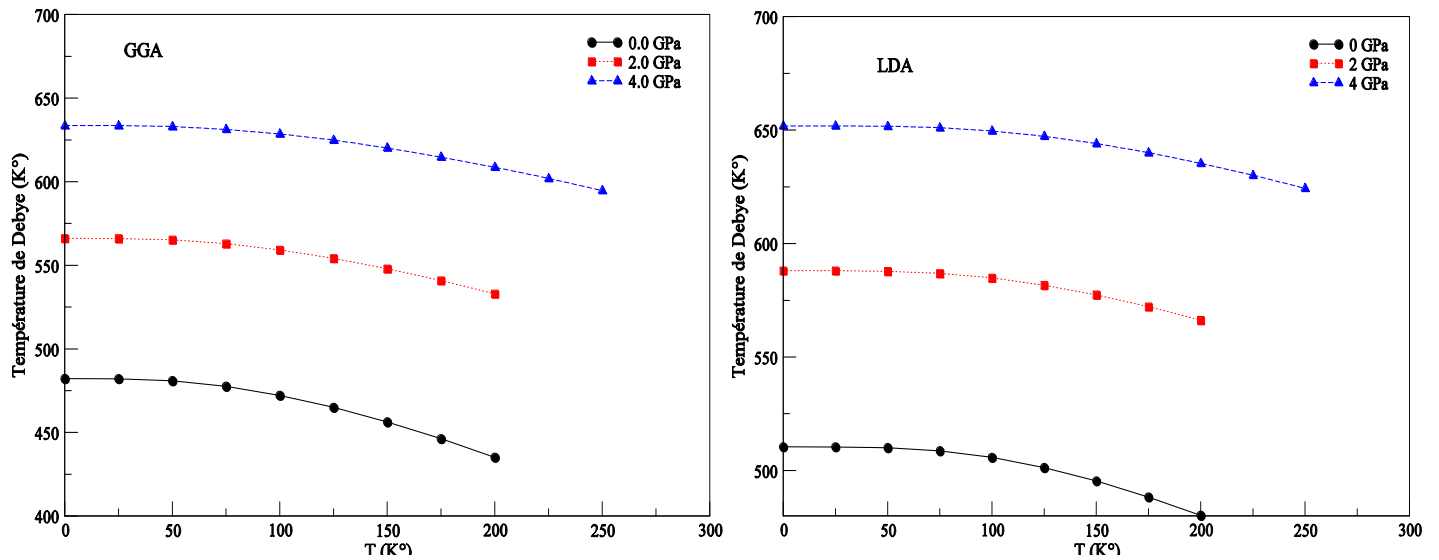


fig V-47: La variation du température de Debye θ_D en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase Tetragonale – $P\bar{4}2_1c$)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 0, 100 et 200 K° et à pressions de 0, 2 et 4 GPa

TAB. V.32 : la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	482.21	510.42	566.10	588.06	633.57	651.85		
100	472.16	505.77	559.19	584.86	628.61	649.60		
200	435.10	480.18	532.94	566.25	608.66	635.39		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-48:

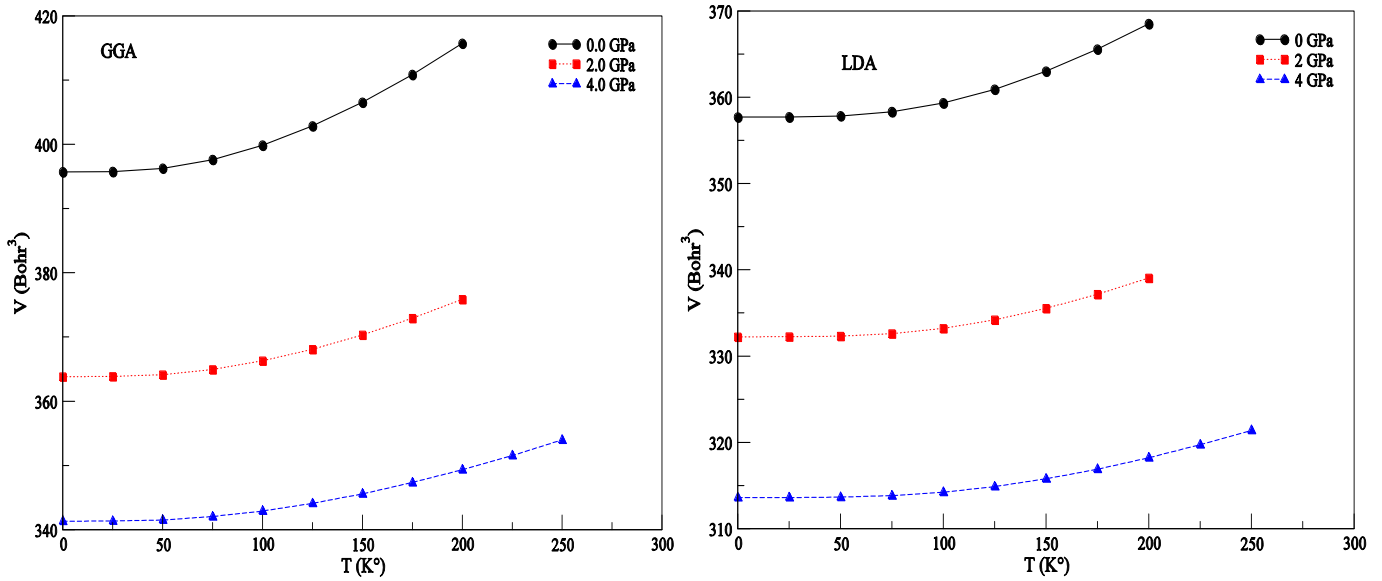


fig V-48 : la variation du volume de la maille primitive (V) en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase Tetragonale – $P4_21c$)

On remarque que, si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et lors une pression constante et une température fixe le volume diminue.

Le tableau suivant contient quelques valeurs obtenues :

TAB. V.33: la variation du volume de la cellule primitive en fonction de température et pression avec les méthodes LDA et GGA

$T (K^\circ)$ \ $P (GPa)$	0		2		4	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
0.0	395.70	357.69	363.83	332.23	341.34	313.60
100	399.84	359.32	366.28	333.22	342.91	314.23
200	415.71	368.51	375.88	339.06	349.34	318.23

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

5.2.2.3. La phase γ (orthorhombique- $Pnma$) :

La phase *Orthorhombique – Pnma* est observée expérimentalement à pression 6.8 GPa et à température ambiante [9] et notre diagramme de phase obtenus dans la figure (V-17) montre que la phase orthorhombique intervient à température ambiante et à pression de 5.2 GPa, basons sur ces résultats on a de calculé les fonctions thermodynamique cité au-dessous dans l'intervalle [300 – 500] K° pour la température, et les pressions 10, 11 et 12 GPa.

a- Le coefficient de la dilatation thermique :

La variation de α en fonction de température est donnée dans la figure fig V-49:

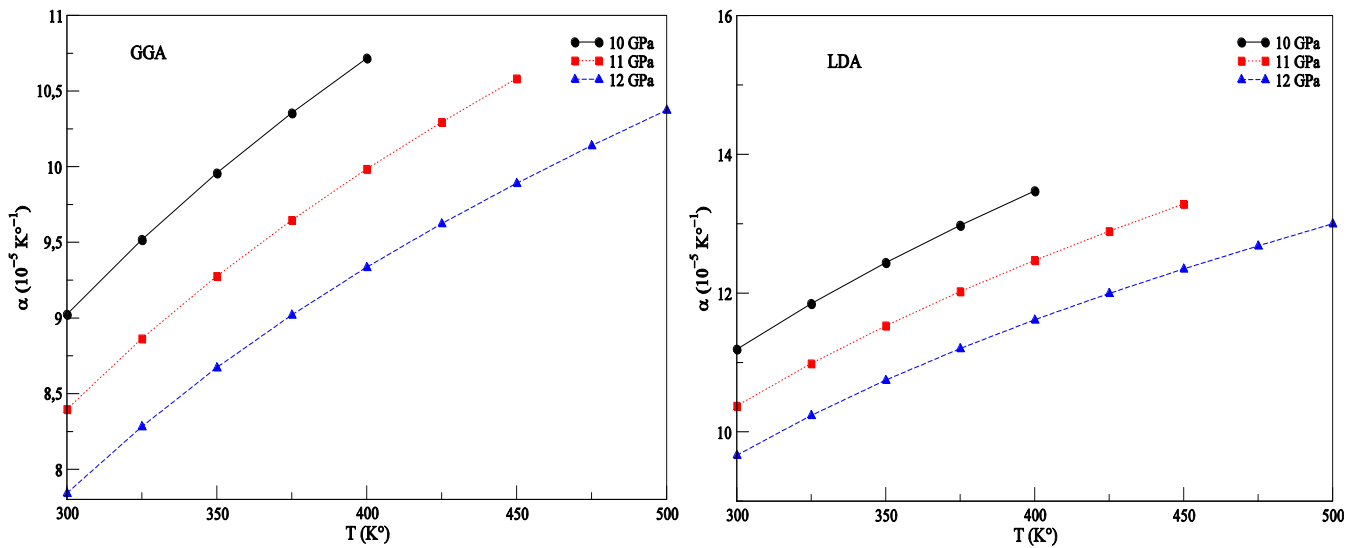


fig V-49: la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de température du composé NaBH₄(Phase Orthorhombique – Pnma)

La figure fig V-49 montre qu'à une pression donnée le coefficient de la dilatation thermique augmente avec l'augmentation de température, et à une température donné α diminue lorsque la pression augmente ;

Le tableau suivant montre la variation de α en fonction de la température et la pression avec les deux méthodes LDA et GGA :

TAB. V.34 : La variation de coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA

T (K°)	P (GPa)		11		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	9.02	11.19	8.40	10.37	7.84	9.66
350	9.96	12.44	9.28	11.53	8.67	10.75
400	10.72	13.47	9.99	12.47	9.34	11.62

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

b- Le module de compressibilité B :

La variation de B en fonction de température est donnée dans la figure *fig V-50* :

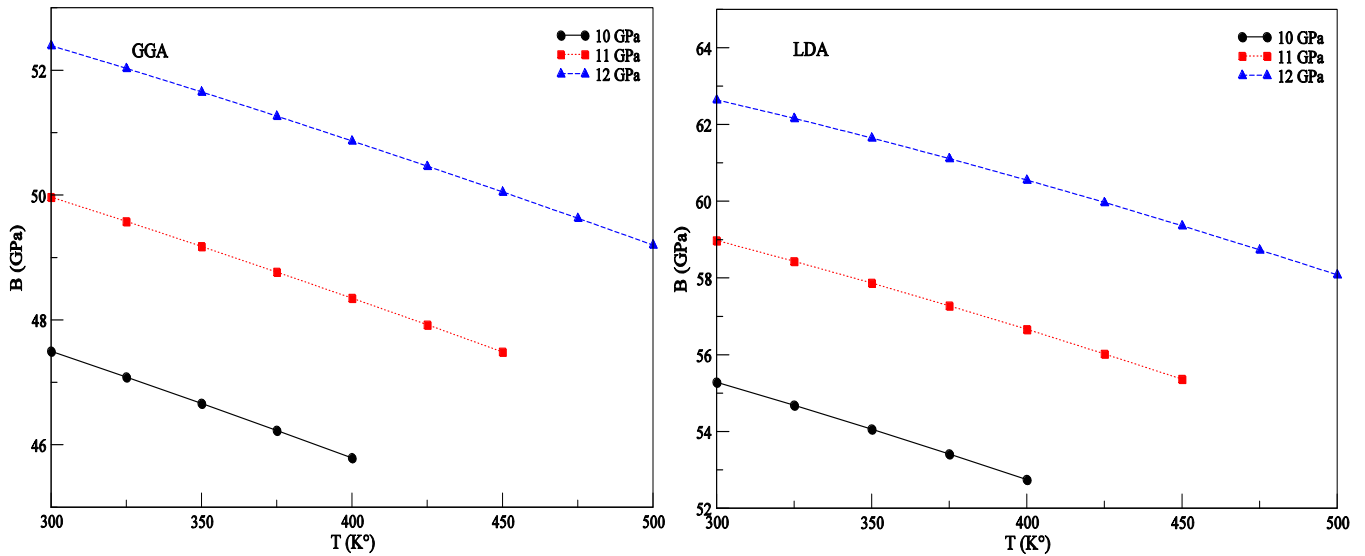


fig V-50: la variation du module de compressibilité B en fonction de température du composé NaBH_4 (Orthorhombique – $Pnma$)

la figure *fig V-50* montre qu'à une température donnée avec une augmentation de pression le B augmente, mais à une pression donnée avec une augmentation de température le module B diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de B à 300, 350 et 400 K° et à pression de 10, 11 et 12 GPa :

TAB. V.35: la variation du module de compressibilité B en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		10		11		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	47.50	55.28	49.97	58.98	52.39	62.65		
350	46.66	54.06	49.18	57.87	51.65	61.65		
400	45.79	52.74	48.35	56.66	50.87	60.55		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

c- La capacité calorifique à volume constant C_v :

La variation de C_v en fonction de température est donnée dans la figure fig V- 51 :

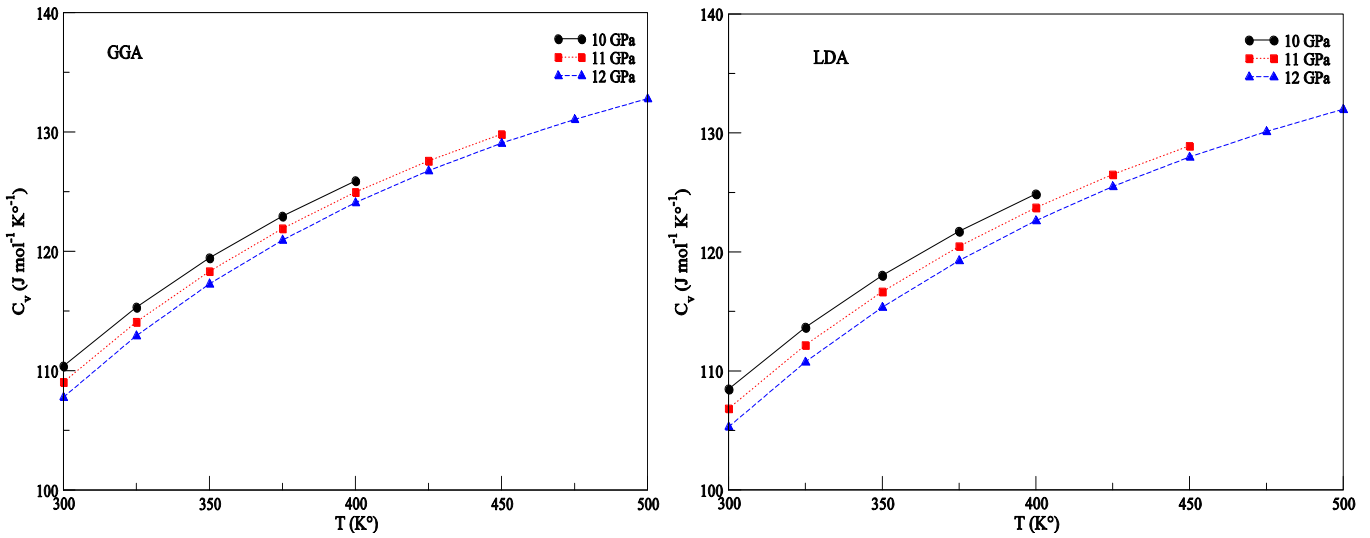


fig V-51: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de température du composé NaBH_4 (Orthorhombique – $Pnma$)

À une température donnée et une augmentation de pression le C_v diminue , et lorsque la température augmente le C_v augmente et tend vers la valeur classique de Dulong-Petit ($3 N R$) avec une pression fixe.

Le tableau suivant donne quelque valeur de C_v à 300, 350 et 400 K° et à pression de 10, 11 et 12 GPa

TAB. V.36: la variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression avec LDA et GGA :

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		10		11		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	110.38	108.47	109.04	106.84	107.78	105.30		
350	119.44	118.03	118.33	116.66	117.27	115.36		
400	125.90	124.87	124.96	123.72	124.07	122.63		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

d- La température de Debye θ_D :

La variation de θ_D en fonction de température est donnée dans la figure fig V-52:

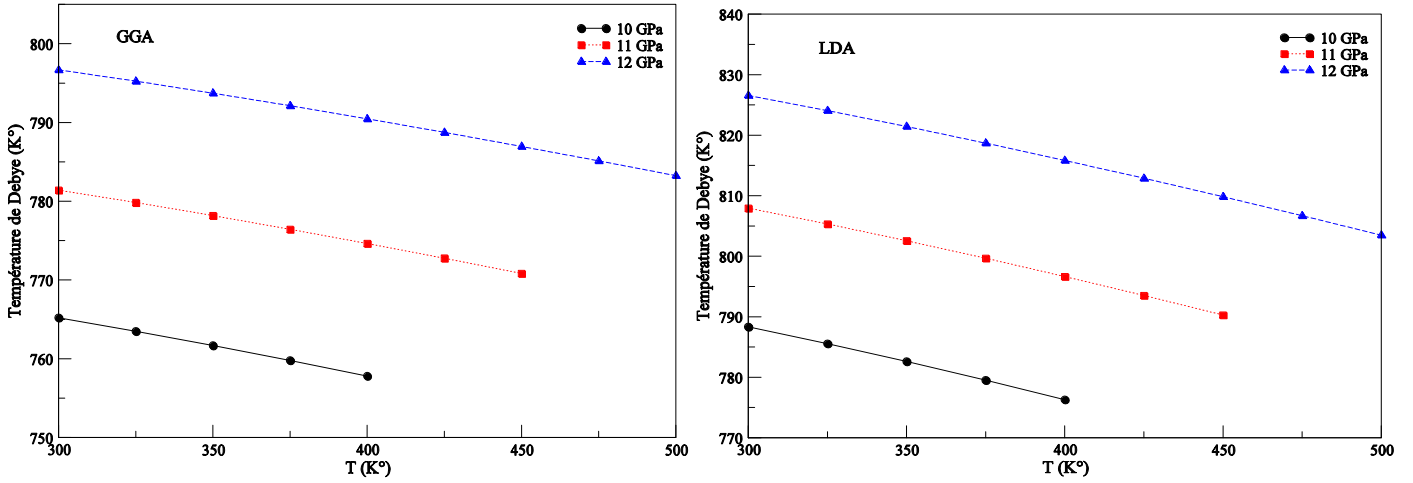


fig V-52: La variation de température de Debye θ_D en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase Orthorhombique – Pnma)

À une température donné et lors une augmentation de pression le θ_D augmente, et à une pression donné avec une augmentation de température le θ_D diminue.

Le tableau suivant donne quelque valeur de θ_D à 300, 350 et 400 K° et à pressions de 10, 11 et 12 GPa

TAB. V.37: la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

T (K°)	10		11		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	765.21	788.34	781.40	807.94	796.68	826.56
350	761.68	782.62	778.18	802.57	793.72	821.45
400	757.81	776.31	774.64	796.65	790.46	815.84

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

e- Le volume de la cellule primitive :

La variation de V en fonction de température est donnée dans la figure fig V-53:

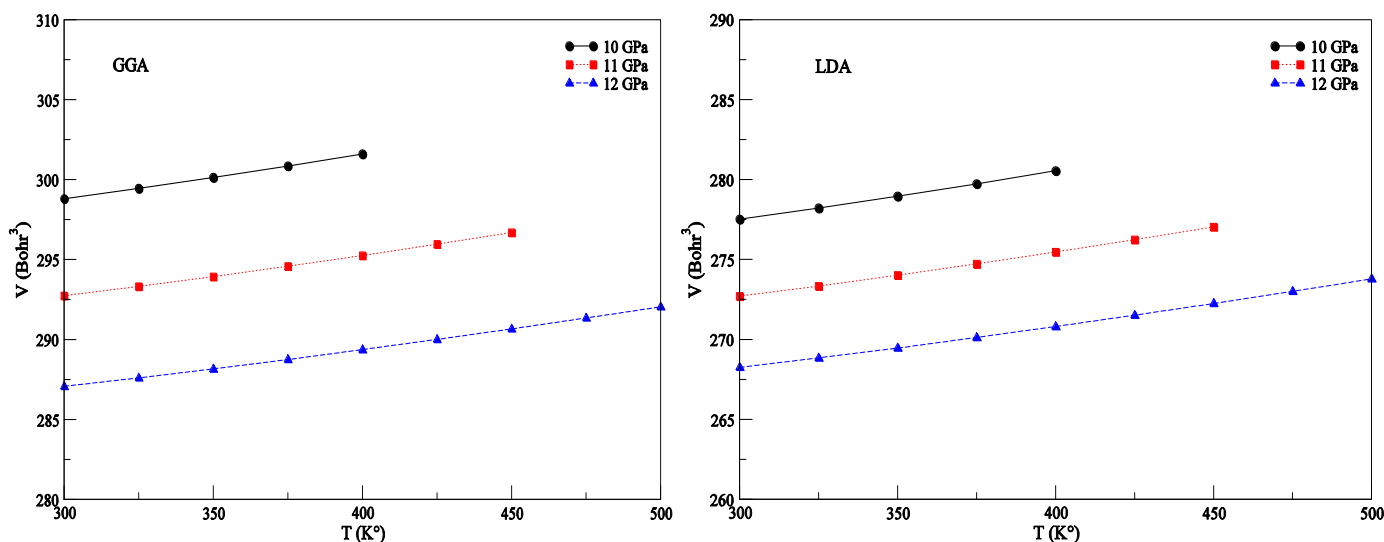


fig V-53 : la variation du volume de la cellule primitive (V) en fonction de température du composé NaBH_4 (Phase Orthorhombique – $Pnma$)

On remarque que, si on augmente la température et à une pression fixe le volume augmente, et à une température constante et une augmentation de pression le volume diminue.

Le tableau suivant contient quelques valeurs obtenues :

TAB. V.38: la variation de volume de la cellule primitive en fonction de la température et la pression avec les méthodes LDA et GGA :

$T (K^\circ)$	$P (GPa)$		10		11		12	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
300	298.80	277.52	292.73	272.71	287.07	268.26		
350	300.13	278.95	293.93	274.01	288.16	269.46		
400	301.60	280.55	295.26	275.46	289.37	270.80		

L'approximation LDA ou GGA donne presque les mêmes valeurs.

6. Références:

- [1] O.K Anderson, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, S. B. Trickey, *compt. Phys. Commun.* (Wien2k c'est la mise à jour du code Wien).
- [3] P. Debye, *Concerning the theory of specific heat*, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789–839.
- [4] A. Otero-de-la-Roza et al. / *Computer Physics Communications* 182 (2011) 2232–2248
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. B*, 140, 1133 (1965).
- [6] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [7] R.S. Kumar, A.L. Cornelius, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 261916.
- [8] R.L. Davis, C.H.L. Kennard, *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 393.
- [9] E. Kim, R. Kumar, P.F. Weck, A.L. Cornelius, M. Nicol, S.C. Vogel, J.Z. Zhang, M. Hartl, C. Stowe, L. Daemen, Y.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 13873.
- [10] Y. Filinchuk, A.V. Talyzin, D. Chernyshov, V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 092104.
- [11] Soulie JP, Renaudin G, Cerni R, Yvon K. *Lithium borohydride LiBH₄: I. Crystal structure.* *J Alloy Comp.* 346 (2002) 200-205.
- [12] Filinchuk Y, Chernyshov D, Nevidomskyy A, Dmitriev V. *High-pressure polymorphism as a step towards destabilization of LiBH₄.* *Angew Chem Int Ed* 2008;47(3): 529-32.
- [13] F.D .Murnaghan 1944 *Proc.N.atl Acad. Sci. USA* 30 244.
- [14] H. Hanspeter, *Chem Phy Lett* 62, (1979) 95.
- [15] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *J. Alloys Compd.* 387 (2005) 97.
- [16] F. Yu, J. X. Sun, R. G. Tian, G. F. Ji, and W. J. Zhu, *Chem. Phys.* 362, 135 (2009).
- [17] Fischer, P.; Zuttel, A.: *Order-disorder phase transition in NaBD₄.* *Mater.Sci. Forum.* 443-444 (2004) 287-290.
- [18] Filinchuk, Y.; Hagemann, H.: *Structure and properties of NaBH₄ _ 2H₂O and NaBH₄.* *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3127-3133.
- [19] Hartman, M. R.; Rush, J. J.; Udovic, T. J.; Bowman, R. C. Jr.; Hwang, S. J.: *Structure and vibrational dynamics of isotopically labeled lithium borohydride using neutron diffraction and spectroscopy.* *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1298-1305.
- [20] Xiao-Dong Zhang, Zhen-Yi Jiang, Yu-Qing Hou and Li-Sha Li, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 275401 (6pp)

- [21] Frankcombe TJ, Kroes GJ. Quasiharmonic approximation applied to LiBH₄ and its decomposition products. *Phy Rev B* 2006;73(17):174302-9.
- [22] Talyzin AV, Andersson O, Sundqvist B, Kurnosov A, Dubrovinsky L. High-pressure phase transition in LiBH₄. *J Solid State Chem* 2007;180(2):510-7.

***Conclusion
générale***

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations de la densité locale et du gradient généralisée par étudier la stabilité et les paramètres structuraux d'équilibre des deux composés $NaBH_4$ et $LiBH_4$ dans leurs différentes phases. La minimisation de l'énergie totale en fonction du volume, les paramètres structuraux (a, b, c) et les paramètres internes nous a permis de trouver que $NaBH_4$ et $LiBH_4$ cristallisent dans la phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$) et orthorhombique ($Pnma$), respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques reportées dans la littérature. Les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont calculés pour les différentes phases. Les énergies calculées en fonction des volumes par la méthode (FP-LAPW) sont utilisées en combinaison avec le modèle quasi-harmonique de *Debye* pour obtenir les diagrammes de phase ($P - T$) et des grandeurs structurales et thermodynamiques, les diagrammes obtenus coïncident bien en forme avec ceux proposés expérimentalement, mais les valeurs des pressions et températures de transition diffèrent de celles observées et ceci est attribué au modèle utilisé pour l'évaluation de la contribution thermique. La variation de : module de compressibilité B , la température de *Debye* θ_D , la capacité calorifique C_v , le coefficient de dilatation thermique α et le volume de la maille primitive V avec la température et la pression sont étudiées pour toutes les phases des deux matériaux $NaBH_4$ et $LiBH_4$.

Les résultats obtenus montrent que la combinaison des méthodes de premier principe et la méthode quasi-harmonique peut être une approche efficace pour évaluer les différentes propriétés des hydrures de Bore.