

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : ph/MAT/25/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : physique des Matériaux.

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Nouibat Radhia

Intitulé

**Propriétés Physiques Des carbures De Métaux
De Transition Par DFT**

Soutenu le /09/2020 devant le jury composé de:

SAIB Salima	Université de M'Sila	Président
FERAHTIA Samia	Université de M'Sila	Rapporteur
BENYETTOU Samia	Université de M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

DEDICACES

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense
joie, que je dédie mon travail :*

A mon chère père

A ma chère mère

A mes sœurs

A toute ma famille Nouibat

A mes amis

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Nouibat Radhia

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a peut-être réalisé.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur « Madame. Ferahtia Samia », qui j'ai accepté de superviser mon humble travail

J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Madame BENYETTOU Samia, maître de conférence A à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Mes remerciements à ma famille surtout mon père, mes collègues et mes amis pour leur soutien, Leur présence et leur encouragement. Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Nouibat Radhia

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale..... 1

Références 3

Chapitre I :

Généralités : les métaux de transition et leurs carbures.

I.1. Les métaux de transition.....4

I.1.1. Généralités sur les métaux de transition4

I.1.2. Classification des métaux de transition4

I.1.3. Propriétés des métaux de transition6

I.1.3.1. état d'oxydation6

I.1.3.2. composés colorés8

I.1.3.3. Activité catalytique8

I.1.3.4. Origine du magnétisme8

I.1.3.5. propriétés physicochimiques9

I.1.3.6. Propriétés mécaniques10

I.2. Carbures des métaux de transitions11

I.2.1. Caractéristiques générales11

I.2.2. propriétés physique12.

I.2.2.1. Propriétés mécaniques12

I.2.2.2. Propriétés chimiques.....	12
I.2.2.3. Utilisations catalytiques	12
I.2.3. Structure cristalline	13
I.2.4. Les liaisons chimiques	15
I.2.5. Matériaux étudiés	16
Référence.....	18

Chapitre II :
Formalisme de DFT

II.1. Introduction.....	20
II.2. L'équation de Schrödinger	20
II.2.1. L'Hamiltonien du cristal	21
II.2.2. Les approximations de base	22
II.2.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	22
II.2.2.2. Les approximations du champ auto cohérent	23
a.1. L'approximation de Hartree	23
a.2. Approximation de Hartree-Fock	24
II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	24
II.3.1. La Densité Electronique	25
II.3.2. Le théorème de Hohenberg-Kohn	26
II.3.3. Le théorème de Kohn Sham	27
II.4. Fonction d'échange et corrélation	28
II.4.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)	28
II.4.2. Approximation de Gradient généralisé	29
II.5. Les pseudopotentiels	30
II.5.1. Méthode de Philips et Kleinman	31

II.5.2.Construction des pseudopotentiel	31
II.5.2.1. Pseudopotentiel à norme conservée.....	32
II.5.2.1.1.Quelques exemples de pseudopotentiel à norme conservée	32
II.5.2.2.Méthodes de la non-conservation de la norme.....	33
II.6.Structure électroniques et périodicité	34
II.6.1.Théorème de Bloch	34
II.6.2. La base d'onde plane	34
II.6.3.Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	35
Référence.....	38

Chapitre III :
Résultats et discussions.

III.1.Introduction.....	42
III.2. Détails techniques.....	42
III.3.Configuration électronique des composés.....	42
III.4.Propriétés structurales des composés du NbC et VC.....	43
III.4.1. Teste de convergence	44
III.4.2.Propriétés structurales.....	46
III.5.Propriétés électroniques.....	50
III.5.1.Structure de bandes d'énergie.....	50
III.5.2.Densités d'états électroniques (DOS).....	52
III.6. Les propriétés des phonons.....	53
III.6.1. Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS).....	54
III.7. Propriétés thermodynamique.....	56
III.7.1. Introduction.....	56

III.7.2. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température.....	57
III.7.2.1. L'effet de la température sur les propriétés structurale.....	57
III.7.2.2. L'effet de la température sur les capacités calorifique.....	58
III.7.2.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S.....	60
Référence.....	62
Conclusion Générale	65
ملخص	

N°	Liste des figures	Page
<i>Chapitre I : Généralités les métaux de transition et leur carbures</i>		
	Figure I.1 : États d'oxydation des métaux de transition : un disque plein.	7
<i>Chapitre II : Formalisme de la DFT</i>		
	Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithmes de l'approximation de Born-Oppenheimer.	23
	Figure II.2 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	28
	Figure II.3 : Illustration schématisée le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence).	30
	Figure II.4 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	37
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>		
	Figure III.1 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés NbC et VC.	45
	Figure III.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points pour les composés NbC et VC.	46
	Figure III.3 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du NbC.	48
	Figure III.4 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du VC	48
	Figure III.5 : Structures de bandes électroniques des composés NbC.VC	51
	Figure III.6 : Les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA Pour les deux composés NbC, VC.	53
	Figure III.7 : Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure Rocksalt(NaCl).	55
	Figure III.8 : La variation de (α/α_0) par rapport à la température pour les composés NbC et VC.	57
	Figure III.9 : La variation relative du module de compression (β/β_0) de	58

	NbC et VC en fonction de la température	
	Figure III.10 : Changement de la capacité calorifique à pression constante de NbC et VC en fonction de la température.	59
	Figure III.11 : Changement de la capacité calorifique à volume constante NbC et VC en fonction de la température.	60
	Figure III.12 : La variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés NbC et VC .	61

N°	Liste des tableaux	Page
<i>Chapitre I : Généralités les métaux de transition et leur carbures</i>		
	Tableau I.2 : Le tableau périodique des éléments. La passerelle des métaux de transition (en mauve).	4
	Tableau I.2 : Présente quelques structures cristallines des carbures des métaux de transition (CrC , TiC , TrC).	14
	Tableau I.2 : Structures cristallines des métaux de transition de la deuxième et la troisième rangés du tableau périodique des éléments.	15
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>		
	Tableau III.1 : les configurations électronique, nombre d'électrons et les structure cristalline pour l'élément Nb et V .	43
	Tableau III.2 : Constante de réseau a (Å), le module de compression β (GPa), et sa dérivée par rapport à la pression β' et l'énergie d'équilibre E (ev) pour les deux composés NbC , VC .	49
	Tableau III.3 : les fréquences de différents modes pour la structure Rocksalt au point Γ , en cm⁻¹ .	56

An orange scroll graphic with a white border, featuring a vertical strip on the left and a small circular detail on the right, resembling a rolled-up document.

Introduction générale

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion [1].

Nous nous intéressons dans ce travail par les composés **NbC** et **VC**, il appartient à la famille des carbures de métaux de transitions qui ont une importance scientifique et technique considérable en raison de leurs nombreuses applications dans les industries des matériaux résistants à la chaleur et des matériaux durs. Ils ont une grande diversité de propriétés notamment [2].

i) physiques : réfractaires, conductivités thermiques similaires à celles de métaux, par fois supraconducteur grande résistance à l'abrasion, dureté.

ii) chimiques : stables aux attaques chimiques, nombreuses propriétés catalytiques proche de celles des métaux nobles.

Par conséquent, les carbures des métaux de transition peuvent être utilisés presque dans tous les domaines technologiques. Des nombreuses études expérimentales et théoriques au fil des années ont été publiées sur les propriétés des carbures [3,4]. Les théoriciens et métallurgistes ont développé une combinaison complexe de bases de données sous la forme d'un programme informatique qui permet l'utilisation des données thermodynamiques pour calculer les diagrammes de phase des systèmes d'alliages binaires et ternaires [5].

L'objectif de ce travail est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, et thermodynamiques des composés **XC** (**X : Nb et V**) de la phase rocksalt (**NaCl**), dans les conditions normales (pression ambiante). Afin de le réaliser, nous allons employer le code de calcul ABINIT [6] qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [7] et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (**DFPT**) [8], en utilisant l'approximation généralisée du gradient (**GGA**) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de

Introduction général

l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, nous allons encore utiliser la théorie de pseudopotentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudopotentiel[9]. Aujourd'hui, Ces méthodes sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La méthode ab initio que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du pseudopotentiel et ondes plane (**PP-PW**). La plupart des méthodes ab initio, sont basées sur la **DFT** qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres : Dans le premier chapitre de ce travail nous rappellerons quelques généralités sur les métaux de transition, avec une synthèse bibliographique sur les carbures de métaux de transition, un aperçu sur leurs propriétés et performances, leurs applications, leurs structures cristallines.

Dans le deuxième chapitre nous rappellerons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et de la méthode du pseudo-potentiel abinitio.

Dans le troisième chapitre démontrons résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques pour les deux composés **NbC** et **VC**. Nos résultats obtenus sont analysés, confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs. Finalement, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

Référence :

[1] Oudina Meryem. Etude ab initio des propriétés fondamentales du Carbure de Lutécium. Mémoire de Master université de M'silla, physique des matériaux ,04/07/2019 ,48p.

[2] BERREZOUG Hiba Imane. Etude abinitio De La Stabilité Structurale Des Carbures De Métaux De Transition M_7C_3 ($M= Fe, Mn$ et Cr). Mémoire de magister université Abou BehrBelkaid-Tlemcen, Physique des matériaux, 2010, 51p

[3] Dawson WD, sale FR. metalltrans A 1980

[4] Small M, Ryba E. Mtalltrans A 1981.

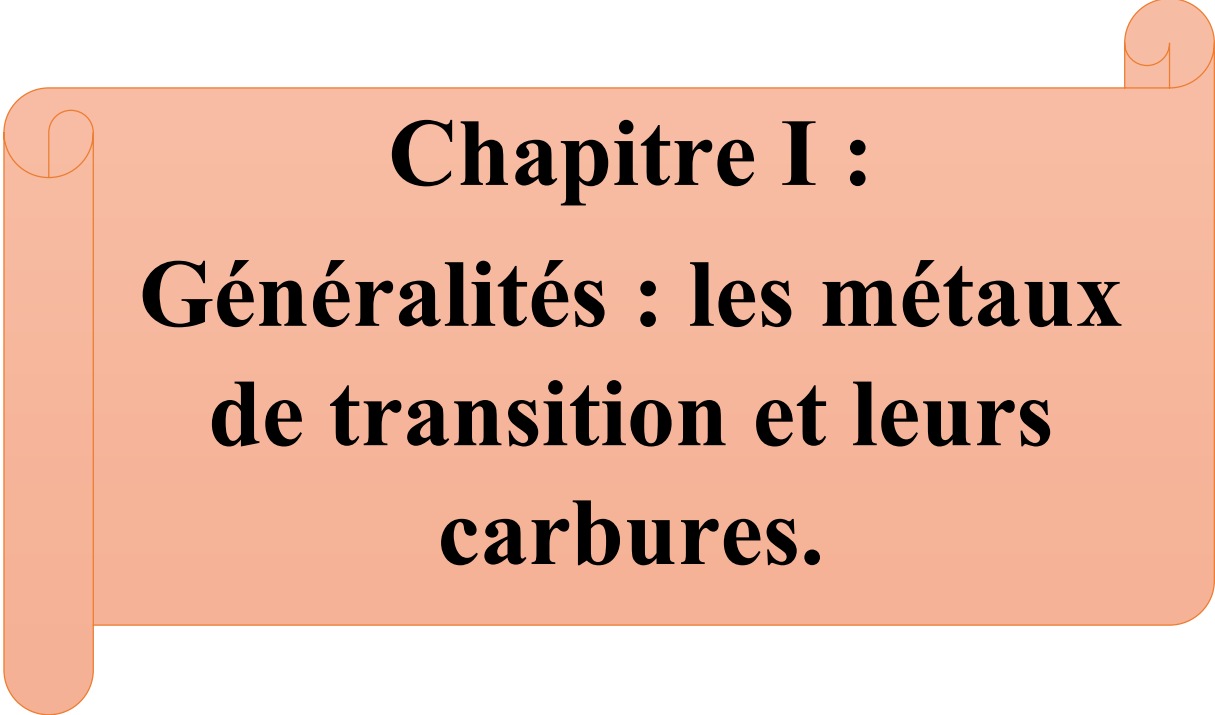
[5]Guillermet AF, haglund J, grimvall G. physRev B 1992.

[6] ABINIT: First Principe approach to material and nano-system properties, Computer Physicscommunications, 180 (2009) 2582.

[7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 , B864 (1964).

[8] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, Phys. Rev. Lett, 58 (1987) 1861

[9] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991)1993.

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curling upwards. The text is centered within the unrolled portion.

Chapitre I :
Généralités : les métaux
de transition et leurs
carbures.

I.1. Les métaux de transition

I.1.1. Généralités sur les métaux de transition

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité. Les 38 éléments chimiques [1] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Le tableau (I.1) présente le tableau périodique avec en accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo	
*Lanthanides	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**Actinides	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Tableau I. 1: Le tableau périodique des éléments . La passerelle

des métaux de transition (en mauve)

I.1.2. Classification des métaux de transition

Définit les éléments de transition comme les éléments pour lesquels il existe une sous-couche d incomplète.

Chapitre I Généralités : les métaux de transition et leurs carbures

✓ Métaux 3d

Elément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25,31 éme
Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3 , +4	6320,9 éme
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	De +2 à +5	136,19 éme
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁴ 4s ¹	De +2 à +6	122,21 éme
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	De +2 à +7	900,12 éme
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	De +2 à +6	50000,4 éme
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 5d ¹ 4s ²	De +2 à +5	29,30 éme
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	De +2 à +4	29,22 éme
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	De +1 à +3	68,25 éme
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76,24 éme

✓ Métaux 4d

Elément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ ppm)
Yttrium	Y 39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	31,29émé
Zirconium	Zr 40	[Kr] 4d ² 5s ²	+2 +3 , +4	162,18 éme
Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	De +2 à +5	20,32 éme
Molybdène	Mo 42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	De +2 à +6	1,2.55 éme
Technrcium	Tc 43	[Kr] 3d ⁵ 4s ²	De +2 à +7	-
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 3d ⁶ 4s ¹	De +2 à +8	10 ⁻
Rhodium	Rh 45	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	de +2 à +6	10 ⁻
Palladium	Pd 46	[Kr] 3d ¹⁰	0, +2 , +4	1 ,5.10 ⁻²
Argent	Ag 47	[Kr] 3d ¹⁰ 4s ¹	De +1 à +3	8.10 ⁻²
Cadmium	Cd 48	[Kr] 4d ¹⁰ 4s ²	+2	16.10 ⁻²

✓ Métaux 5d

Elément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ ppm)
Lanthane	La 57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	35,28 émé
Hafnium	Hf 72	[Xe] 5d ² 6s ²	+2 +3 , +4	2,8,44éme
Tantale	Ta 73	[Xe] 5d ³ 6s ²	de +2 à +5	1,7,52éme
Tungstène	W74	[Xe] 5d ⁴ 6s ²	de +2 à +6	1,2,55éme
Rhenium	Re75	[Xe] 5d ⁵ 4s ²	de +2 à +7	10 ⁻³
Osmium	Os 76	[Xe] 5d ⁶ 4s ²	de +2 à +8	5.10 ⁻³
Iridium	Ir 77	[Xe] 5d ⁷ 6s ²	de +2 à +6	10 ⁻³
Platine	Pt 78	[Xe] 5d ⁹ 6s ¹	0 , +2 de +4 à +6	+10 ⁻²
Or	Au 79	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	+1, +3, +5	4. 10 ⁻³
Mercure	Hg 80	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	+1 , +2	8.10 ⁻²

I.1.3. Propriétés des métaux de transition

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de -38,8 °C et le copernicium serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche **d** à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal [2].

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.

- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

I.1.3.1.état d'oxydation

Contrairement aux deux premiers groupes du tableau périodique (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux), les métaux de transition (notamment des groupes 4 à 11) peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Les métaux alcalinoterreux tels que le calcium sont stables à l'état d'oxydation +2, alors qu'un métal de transition peut adopter des degrés d'oxydation de -3 à +8. On peut en comprendre la raison en étudiant les potentiels d'ionisation. L'énergie requise pour enlever un électron du calcium est faible jusqu'à ce qu'on commence à enlever des électrons sous les deux électrons de sa sous-couche **4s**. En fait, Ca^{3+} a une telle énergie d'ionisation qu'il n'existe pas naturellement.

En revanche, avec un élément comme le vanadium, on observe une augmentation linéaire de l'énergie d'ionisation entre les orbitaux **s** et **d**, ceci étant dû à la très faible différence énergétique entre les sous-couches 3d et 4s. Ainsi, un élément comme le manganèse, avec une configuration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, peut perdre sept électrons et atteindre l'état d'oxydation +7, tandis que le ruthénium et l'osmium atteignent couramment l'état d'oxydation +8. La figure (I.1) présente les états d'oxydation possible pour l'ensemble des métaux de transition.

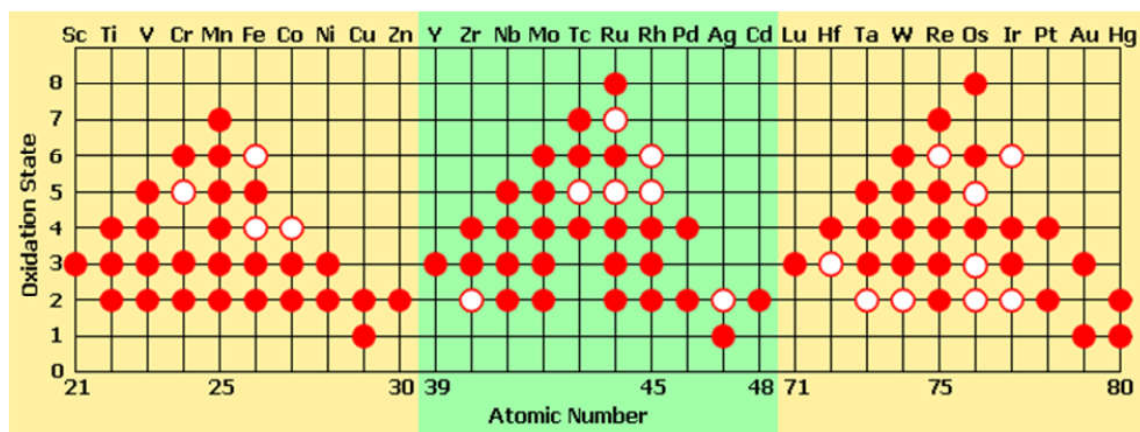


Figure I. 1: d'oxydation des métaux de transition : un disque plein représente un état d'oxydation courant, un cercle vide indique un état d'oxydation plus rare –énergétiquement moins favorable.

Certaines tendances dans les propriétés des métaux de transition peuvent être observées le long d'une période :

- Le nombre d'états d'oxydation de chaque ion augmente jusqu'aux groupes 7 ou 8, puis diminue.
- Un élément dans un faible état d'oxydation peut se trouver sous forme d'ion simple, mais, pour les états d'oxydation les plus élevés, généralement sous forme d'un composé covalent d'oxygène ou de fluor.

I.1.3.2. composés colorés

Les métaux de transitions forment de nombreux ions et complexes colorés à cause de leur structure électronique [3], leur couleurs peuvent même varier suivant les états d'oxydation d'un même ion. Ainsi que la formation de complexes peut jouer un rôle important dans la couleur d'un composé possédant un métal de transition.

Ceci provient du fait que les ligands ont un effet sur la sous-couche **3d**. Comme les complexes formés ont une symétrie plus basse que la symétrie sphérique de l'ion métallique nu, les niveaux énergétiques des orbitaux **3d** ne sont plus les mêmes.

Il peut donc y avoir des transitions électroniques entre les orbitaux **3d**, qui se situent souvent dans le rayonnement visible. On peut ainsi observer une modification de la couleur de l'ion complexé en fonction des ligands utilisés. La couleur d'un complexe dépend de :

- La nature de l'ion métallique particulièrement du nombre d'électron dans ses orbitaux **d**.
- L'arrangement des ligands du métal.
- La nature des métaux de transition et les ligands entourant le cation métallique.

Voici quelques couleurs des complexes de métaux de transition :

* Nitrate de cobalt(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	(rouge)
* Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(orange)
* Chromate de potassium	K_2CrO_4	(jaune)
* Chlorure de nickel(II)	NiCl_2	(vert)
* Sulfate de cuivre(II)	CuSO_4	(bleu)
* Permanganate de potassium	KMnO_4	(violet)

I.1.3.3. Activité catalytique

Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants [4,5,6] pour de nombreux procédés plastiques, ou les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés. On emploie les dérivés du titane, de l'aluminium et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. Des catalyseurs contenant le fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote. Des

molécules contenant des éléments de transition interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants.

1.1.3.4. Origine du magnétisme

Dans l'atome isolé qui possède une sous-couche électronique incomplète (la souscouche **3d** des métaux de transition et la sous-couche **4f** des métaux de terres rares), le moment magnétique atomique provient de la contribution orbitale de moment magnétique μ_L et de la contribution de spin de moment magnétique μ_s . Dans la matière condensée, le magnétisme résulte de l'alignement parallèle des moments de spin couplés par l'interaction d'échange qui est d'origine électrostatique et de très court portée. Lorsque l'énergie d'échange E_{ex} est supérieure à l'activation thermique, et selon son signe, on observe les ordres magnétiques suivants :

- un ordre ferromagnétique pour $E_{ex} > 0$ (les moments μ_s sont parallèles entre eux).
- un ordre antiferromagnétique pour $E_{ex} < 0$ (les moments μ_s sont antiparallèles et se compensent exactement).
- un ordre ferrimagnétique pour $E_{ex} < 0$ (existence de deux types de moments différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous réseaux distincts ; il subsiste un moment magnétique résultant) [7].

I.1.3.5. propriétés physicochimiques

✓ Métaux (3d)

Élément	Nombre d'isotopes naturels	Rayon atomique/ionique/ pm ¹	Température de fusion/°c	Température d'ébullition/°c	Masse volumique/ kg.m ⁻³	Résistivité électrique/ $\mu\Omega.cm^2$
Scandium	1	162/74.5	1539	2748	3000	50-60
Titane	5	147/60.5(IV)	1667	4200	4500	42
Vanadium	2	134/54(V)	1915	3350	6110	25
Chrome	4	128/44(VI)	1900	3690	7140	13
Manganèse	1	127/46(VII)	1244	2060	7430	185
Fer ²	4	126/61bs/78hs(III)	1535	2750	7874	9.71
Cobalt ⁴	1	125/65bs/74hs	1495	3100	8900	6.24
Nickel	5	124/69 (II)	1455	2920	8908	6.84

Chapitre I Généralités : les métaux de transition et leurs carbures

Cuivre	2	128/73 (II)	1083	2570	8950	1.673
Zinc ⁵	5	134/74 (III)	419.5	907	7140	5.8

✓ Métaux (4d)

Elément	Nombre d'isotopes naturels	Rayon atomique/ionique/ pm ¹	Température de fusion/°c	Température d'ébullition/ °c	Masse volumique/ kg.m ³	Résistivité électrique/μΩ.cm ²
Yttrium	1	180/90	1530	3264	4500	57-70
Zirconium	5	147/72(IV)	1857	4200	6510	40
Niobium	1	146/64(V)	2468	4758	8570	12.5
Molybdène	7	139/59(VI)	1900	2690	10280	5
Technétium	Radioactif	136/56(VII)	2200	4567	11500	-
Ruthénium ³	7	134/36(III)	2282	4050	12370	6.7
Rhodium	1	137/55(V)	1960	3760	12390	4.33
palladium	6	137/86 (II)	1552	2940	11990	9.93
Argent	2	144/115 (I)	1083	2155	10490	1.59
cadmium ³	8	151/95 (II)	320.8	765	8650	7.5

✓ Métaux (5d)

Elément	Nombre d'isotopes naturels	Rayon atomique/ionique/ pm	Température de fusion/°c	Température d'ébullition/ °c	Masse volumique/ kg.m ⁻³	Résistivité électrique/μΩ.cm ¹
Lanthane	1	187/103.2	920	3420	6170	57-80
Hafnium	6	159/71(IV)	2222	4450	13280	35
Tantale	2	146/54(V)	2980	5534	16650	12
Tungstène	5	139/60(VI)	3422	(5500)	19300	5
Rhenium	2	137/53(VII)	3180	(5650)	21000	19
Osmium ²	7	135/39(III)	3045	5025	22590	8
Iridium	2	135/57(V)	2443	4550	22560	4.71
Platine ³	6 ³	138.5/80 (II)	1769	4170	21450	9.85
Or	1	144/85 (I)	1064	2808	19320	2.35
Mercure ⁴	7	151/102 (II)	-38.9	357	15354(1)	95.8

I.1.3.6. Propriétés mécaniques

Déformation élastique des métaux peut être modélisée par la loi de Hooke lorsque la déformation est une fonction linéaire de la contrainte. L'application de forces supérieures à la limite d'élasticité ou le chauffage peuvent conduire à une déformation permanente de l'objet, ce qui correspond à une déformation plastique. Cette modification irréversible de la disposition des atomes du matériau peut résulter de l'application :

- d'une force ou d'un travail en tension, en compression, en cisaillement, en flexion ou en torsion.
- d'un chauffage, ce qui affecte la mobilité des défauts structuraux du matériau, comme les joints de grains, les lacunes, les dislocations vis et coin, et les défauts d'empilement (en) des solides cristallins et non cristallins. Le mouvement de tels défauts requiert une énergie d'activation et est donc limité par la vitesse de diffusion atomique.

L'écoulement visqueux autour des joints de grains, par exemple, peut donner lieu au fluage ou la fatigue du métal. Il peut également contribuer à d'importants changements dans la microstructure, comme la croissance des grains et l'accroissement localisé de la densité du matériau par élimination de la porosité intergranulaire. De plus, la nature non directionnelle des liaisons métalliques pourrait contribuer de manière significative à la ductilité des métaux solides.

I.2. Carbures des métaux de transitions

I.2.1. Caractéristiques générales

La plupart des carbures ont la particularité d'être réfractaire. Ils possèdent une grande dureté ainsi qu'une résistance aux chocs thermique et à l'oxydation à haute température. Ils sont ainsi beaucoup plus utilisés pour les outils de coupe à grande vitesse pour les aciers. Leurs points de fusion sont très élevés alentours de 3000°C (3600°C pour le NbC par exemple) ce qui leur vaut d'être souvent employés dans les revêtements réfractaires.

Ces carbures de métaux de transitions peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Les poudres de carbures constituent également la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires (**CrC, ZrC, HfC, Vc, NbC**). D'autre part, les carbures des métaux de transitions ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (**YC, TiC, ZrC..**). De même leurs conductivités électriques sont comparables à celles des métaux purs. Certains carbures ont des comportements magnétiques particuliers dus à leur organisation interne et d'autre sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (**ZrC, NbC,...**).

I.2.2. propriétés physique

I.2.2.1. Propriétés mécaniques

Les carbures ont des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications [8].

- Une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface, comme couches de protection d'outils spécialement d'outils de coupe (**CrC, ZrC, TiC, TaC,...**). Plus généralement, ils constituent des revêtements de protection (**TiC, ZrC, VC, NbC...**).

- La microdureté, les carbures sont aussi largement utilisés pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique (comme **NiAl-AlN**) (la microdureté est comprise entre 2000 et 3000Kg/mm²).

I.2.2.2. Propriétés chimiques

La plupart des carbures ont la particularité d'être stables face aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [9]. Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système.

Plus précisément il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques. De ce fait ces alliages peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications.

I.2.2.3. Utilisations catalytiques

Les carbures présentent dans ce domaine des propriétés proches de celles des métaux nobles. En effet leurs propriétés catalytiques ont été le sujet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales depuis 1973, lorsque Levy et Boudart [10,11] ont remarqué pendant une réaction d'isomérisation du néo pentane que le comportement catalytique de carbure de tungstène WC est similaire à celui du platine Pt, et ceci est expliqué par l'addition des électrons de valence de carbone à ceux du tungstène pour donner un nombre égal à celui du platine.

Les carbures des métaux du groupe **IV-VI** peuvent catalyser les réactions suivantes : l'oxydation, l'hydrogénation, la de hydrogenation, l'isomérisation, l'hydro de nitrogenation, et les réactions Coh₂.

En pratique les catalyseurs à base de carbures existent sous plusieurs formes néanmoins, les matériaux finement divisés sont les plus formes.

Effectivement, en catalyse certaines morphologies sont plus performantes que d'autres, c'est notamment le cas de la forme pulvérulente qui présente une surface spécifique très grande et ce d'autant plus, que la taille des particules est petite. L'intérêt d'une surface spécifique importante pour un catalyseur est l'augmentation du nombre de sites actifs et donc de ses performances catalytiques. À l'exception du **NbN** et du **NbC**, tous ces matériaux sont actifs en catalyse d'hydrogénation, de dehydrogenation, et d'isomérisation de butane.

Le taux de consommation de butane pour les nitrures et les carbures étant en général plus grand que ceux pour les catalyseurs commerciaux **Pt-Sn/Al₂O₃**.

I.2.3. Structure cristalline

Les carbures de métaux de transitions sont des composés qui existent à l'état pur. Ils sont généralement obtenus par frittage à chaud de poudre. Ils cristallisent le plus souvent, mais pas toujours, dans la structure cubique à face centrée de type **NaCl** [12]. Les atomes métallique M occupent les nœuds du réseau de BRAVAIS, tandis que les atomes de métalloïde se place dans les sites octaédriques. Tableau (I.2) présente quelques structures cristallines des carbures des métaux de transition.

Toutefois l'une des propriétés essentielles de ces composés est leurs grands écarts possibles à la stoechiométrie. La structure cristalline présente de nombreux défauts, la composition stoechiométrique existant rarement. Dans la plupart de cas les carbures ont une composition sous stoechiométrique $M_x(x < 1)$ due à la présence de lacunes dans le sous réseau métalloïde qui est donc partiellement occupé.

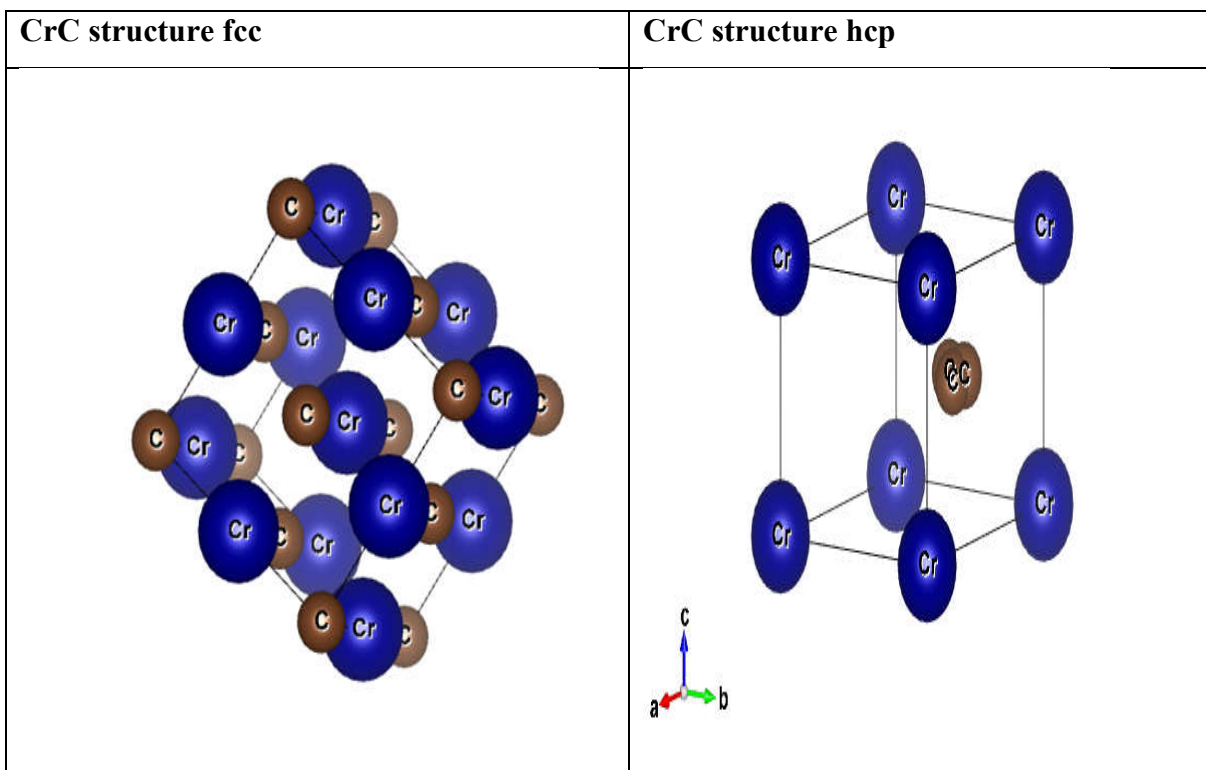
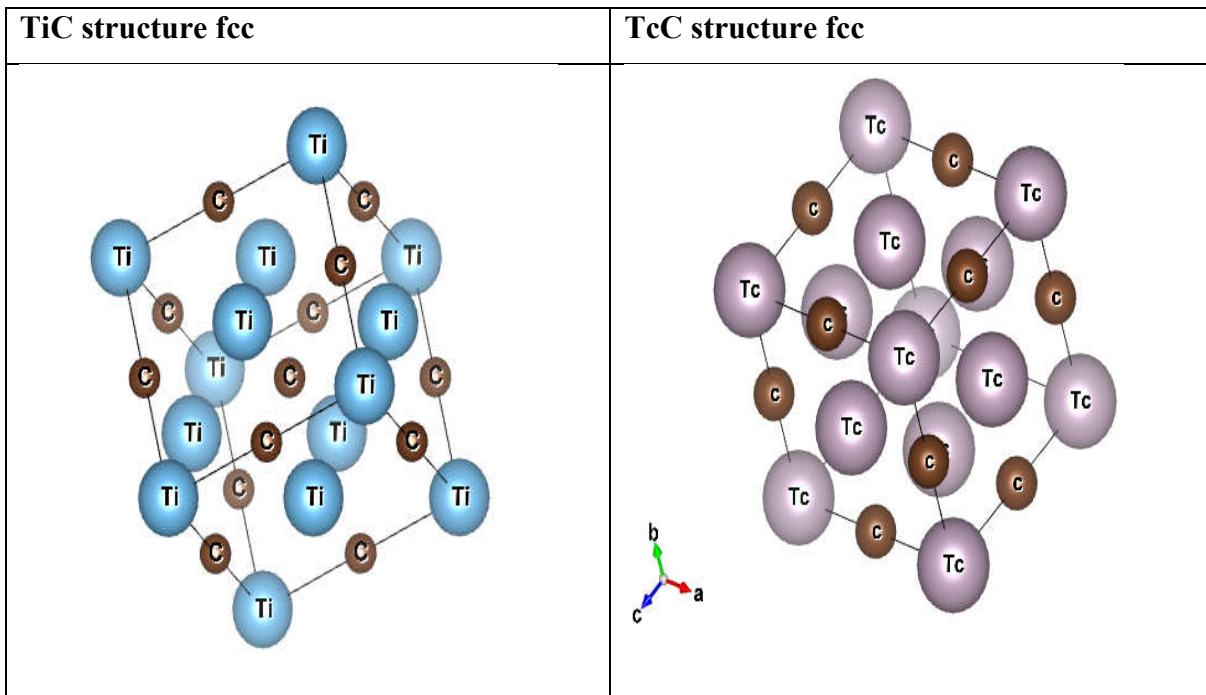


Tableau I.2: présente quelques structures cristallines des carbures des métaux de transition (**CrC .TiC. TrC**).

Des structures plus complexes se forment. Il est à noter que la structure adoptée par les carbures des métaux de transition n'est jamais celle du métal pur. C'est-à-dire, si le métal a une maille **hcp**, son carbure a une maille métallique **fcc**.

Le métal de structure **fcc** occupe une maille non cubique dans le carbure ; et les métaux de structure **bcc** ont des mailles **fcc** et **hcp** dans les carbures. Ceci a été bien expliqué par la Théorie des liaisons de valence d'ENGEL BREWER D'après cette théorie la structure cristalline adoptée par un métal ou un alliage dépend. Du nombre d'électrons de la couche externe **sp** par atome(**e/a**) : **e/a** =1.5 structure **bcc**;**e/a** =1.7-2.1 structure **hcp**; **e/a** =2.5-3 structure **fcc**.

Le tableau (I.3) présente la structure adoptée par les métaux de la deuxième de la troisième rangé du tableau périodique.

Tableau I.3:Structures cristallines des métaux de transition de la deuxième et la troisième rangés du tableau périodique des éléments.

Metals					
V	VI	VII		VIII	
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp
Ta	w	Re	Os	Ir	Pt
bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp

En se plaçant du gauche à droite du tableau, la structure cristalline évolue du **bcc** à **hcp** et finalement à **fcc (ccp)**. Les composés du groupe **VI** ont une Stœchiométrie **M□X (X=C, N)**,

par contre les composés des groupes **III-V** montrent une stœchiométrie **MX**, et les **VII-VIII** adoptent les formules **M₃ X** ou **M₄ X**.

La forme cristalline à haute température des métaux de transition (groupe **III-VI**) est **bcc**. Lors de la formation des carbures, ces métaux adoptent la forme **MX** où chaque site interstitiel octaédrique est occupé. La structure **bcc** se transforme en **B1(NaCl)** dans laquelle les atomes du métal forment une maille **fcc**. Cela se produit car la structure **MX** présente un rapport élevé des électrons **spnon** métalliques par les électrons du métal (**X/M**) qui donne suivant la règle d'Engel-brewer la structure **fcc**.

I.2.4. Les liaisons chimiques

La nature de la liaison dans les carbures des métaux de transition **MC** qui cristallisent dans une structure **NaCl** (généralement liée à la liaison ionique), et qui possèdent des propriétés extraordinaires typiques aux céramiques (associées à la liaison covalente), fait l'objet de plusieurs études ; toutes sont d'accord que le modèle ionique simple (**M+ C-** ou **M- C+**) n'est pas cohérent aux propriétés de ces matériaux. Les liaisons chimiques,

dans ces matériaux mettent en jeu les électrons **d** de la couche externe des métaux et les électrons **2p** du carbone. Le caractère covalent prédomine dans les liaisons métal-metalloïde avec toutefois un léger aspect ionique. L'origine de ce caractère ionique est un transfert de charge (0.3 à 0.5 e) du métal vers le carbone ou l'azote. En revanche, les liaisons métal-métal possèdent un caractère métallique bien marqué. Plusieurs équipes ont travaillé sur les structures de bande des composés stœchiométriques. Citons Blaha et Schwartz[13] pour l'analyse des structures électroniques de **NbC**, **NbN**, **TiC**, **TiN** ; et Johansson et pour la comparaison des résultats expérimentaux de structure de bandes de ces mêmes composés avec les calculs théoriques [14].

Dans cet objectif, nous avons fait usage de la méthode des pseudopotentiels abinitio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT**. Cette méthode présente l'avantage majeur de réduire le coût du calcul en termes de temps d'exécution. Ceci est particulièrement important dans le cas présent vu la complexité des structures étudiées.

I.2.5. Matériaux étudiés

Les matériaux sur lesquels est basée notre étude sont formés de matériaux de transition de la première et Deuxième série du tableau périodique groupe **V** (Niobium et Vanadium) .Dans notre travail nous avons choisi d'étudier les composés binaires de structure **NbC** et **VC**

✓ **Niobium(Z=41)**

Cet élément, carburigène au même titre que le vanadium, contribue également à donner aux aciers à outils une bonne résistance à l'usure en raison de la formation de carbures **MC**.

✓ **Vanadium(Z=23)**

Il est utilisé essentiellement comme élément générateur de carbures. C'est un élément d'alliage important dans les aciers rapides pour l'obtention d'une bonne dureté à chaud et d'une bonne résistance à l'usure en raison de la présence de particules très dures de carbures de vanadium dont les propriétés tribologiques sont par ailleurs très intéressantes.

De petites additions, voisines de 0,2 % en masse, sont très efficaces pour éviter le grossissement du grain lors du traitement thermique. Le vanadium est rarement utilisé seul dans les aciers à outils, mais la plupart du temps en association avec le chrome, le molybdène et le tungstène. Il entraîne en effet une augmentation substantielle des cinétiques d'oxydation à l'air dès 600 °C et cette action est contrebalancée par l'influence bénéfique du chrome sur la résistance à l'oxydation.

La teneur en vanadium est étroitement associée à la teneur en carbone. Pour chaque 1 % de vanadium ajouté, il faut augmenter la teneur massique en carbone de 0,25 % ; des additions de vanadium trop importantes entraînent des problèmes de trempabilité, et des additions de carbone trop importantes entraînent des difficultés de forgeage.

Référence :

- [1] Métaux de transition .Gerloch M, Constable EC. Transition metalchemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.
- [2] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [3] Anne LE NESTOUR. Crrélation structure-propriétés d'absorption UVVIS-IR associés aux états de valences du cuivre dans des oxydes a base de zinc de type spinelle et wurtzite. Thèse de doctorat.
- [4] Hubert Valencia. Rapport de DEA CIT 2002-2003.
- [5] Catalysis Today, Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam 15 (1992) 179-200.
- [6] Nowakowski Pawel. Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques. Thèse de doctorat.
- [7] Boukelkoul Mebarek. Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et desslabs à base de métaux de transition. Thèse Doctorat Université Sétif 1, 29/06/2013.
- [8] Journal de physique IV487.Colloque C9, supplément au Journal de Physique III, Volume 3, décembre 1993.
- [9] Departments of Chemical Engineering and Chemistry, ClarksonUniversity, Potsdam, New York 13699-5705.
- [10] Hubert Valencia. Rapport de DEA CIT 2002-2003.
- [11] Catalysis Today, 15 (1992) 179-200.Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam
- [12] Rapport, les Céramiques Industrielles. Etude réalisée par le CARMA octobre 1999
- [13] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 1990
- [14] Eglantine Courtois .laboratoire du groupe d'études de métallurgie, de physique des matériaux de l'INSA de lyon. Thèse de doctorat.

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curling upwards. The text is centered on the unrolled portion.

Chapitre II :

Formalisme de DFT

II.1.Introduction

Les propriétés physiques d'un système, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de li de, illustré par l'image d'électrons lé- sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ [1]. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, s'impose le cheminement des différentes approches conduisant enfin à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle densité -électronique- (DFT) ayant été élaborée par Hohenberg et Kohn puis Kohn et Sham. Le principal de DFT en remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables [2], la densité est seulement fonction de trois variables. L'emploi du pseudo potentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années. L'idée de base de la méthode du pseudo potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires [3] Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence[4].

II.2.L'équation de Schrödinger

Les formulations abstraites de Dirac ont donné un cadre précis à la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Le problème se résume dans la description du mouvement de particules dans l'espace dont la base est l'ensemble des états de position qui dépend d'une fonction scalaire que Schrödinger appelé fonction d'onde. Schrödinger s'est aperçu qu'il était possible de passer du formalisme particulaire au formalisme ondulatoire en remplaçant les coordonnées Hamiltoniennes du premier formalisme par des opérateurs différentiels. Ce qui aboutit à sa célèbre équation [5].

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où : R les coordonnées des noyaux, r celles des électrons.

E l'énergie totale du système et Ψ la fonction d'onde du système.

Schrödinger parvient alors à exprimer l'hamiltonien H du système considéré.

II.2.1.L'Hamiltonien du cristal

Un cristal est constitué de particules, ions et électrons interagissant entre eux par des forces électrostatiques attractives ou répulsives donnant naissance à ce qu'on appelle l'Hamiltonien du cristal s'écrivant comme suit :

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{él-noy}} \dots \dots \dots \text{ (II.2)}$$

Avec : $T_{\text{él}}$ l'énergie cinétique des M électrons de masse $m_{\text{él}}$

$$T_{\text{él}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_{\text{él}}} \dots \dots \dots \text{ (II.3)}$$

T_{noy} l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_{noy}

$$T_{\text{noy}} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_{\text{noy}}} \dots \dots \dots \text{ (II.4)}$$

$$V_{\text{él-él}} = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \dots \dots \dots \text{ (II.5)}$$

$V_{\text{él-noy}}$ Interaction coulombienne attractive électron – noyau

$$V_{\text{él-noy}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|R_i - r_j|} \dots \dots \dots \text{ (II.6)}$$

$V_{\text{noy-noy}}$ Interaction coulombienne répulsive noyau – noyau

$$V_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|} \dots \dots \dots \text{ (II.7)}$$

e : la charge de l'électron.

m_e : La masse de l'électron.

M_n : la mase de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électron (i) et (j) , respectivement .

R_i, R_j Définissent les positions des noyaux (i) et (j), respectivement.

z_i, z_j Sont les nombres atomiques des noyaux (i) et(j), respectivement.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N+3Z$) et d'interactions mises en jeu dans ce type problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. En premier lieu on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer [6].

II.2.2.Les approximations de base

II.2.2.1.L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [7], visant à simplifier l'équation de Schrödinger (II.1), consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau [8]. Puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement [9]. On peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes. Et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux ($V_{noy-noy} =cte$). Le terme décrivant potentiel interaction coulombienne attractive électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{él-noy}=V_{ext}$).

L'Hamiltonien résultante de cette approximation :

$$H_{total} = T_{él} + V_{él-él} + V_{él-noy} \dots\dots\dots (II.8)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots\dots\dots (II.9)$$

$$H_e \Psi = [T_{él} + V_{él-él} + V_{él-noy}] \Psi \dots\dots\dots(II.10)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

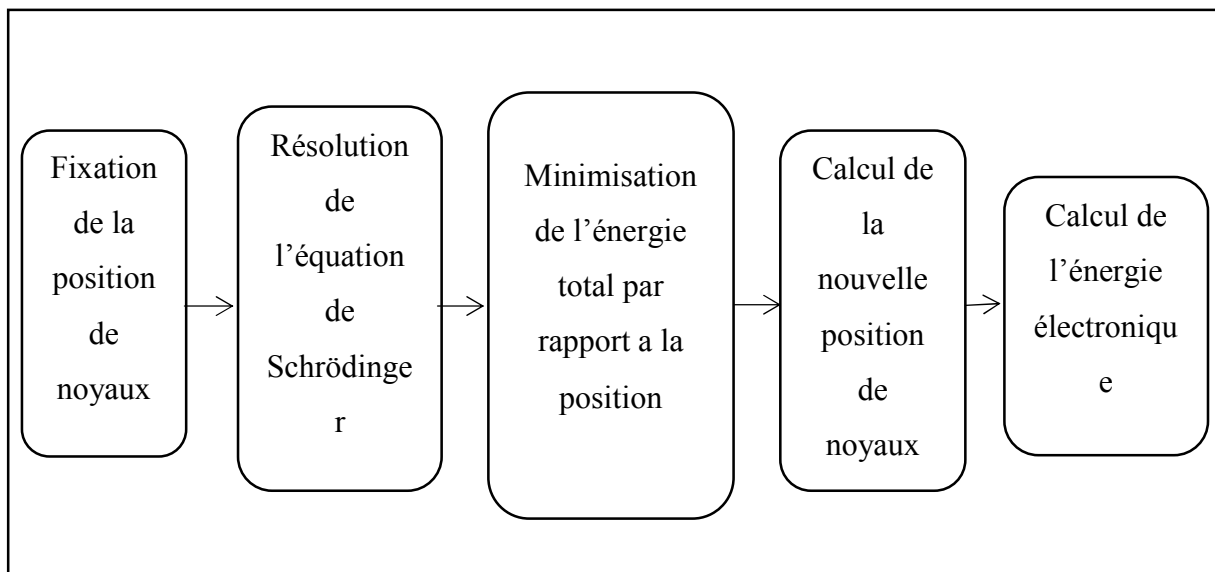


Figure II.1: Mise en œuvre d’algorithmiques de l’approximation de Born- Oppenheimer.

II.2.2.2. Les approximations du champ auto cohérent

a.1. L’approximation de Hartree

Douglas Hartree(1927) [10] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \dots \dots \dots (II.11)$$

Où **h** est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [11] (Hartree Product (HP)).

$$\psi^{HP}(x_1; x_2; \dots \dots \dots; x_N) = | \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \dots \dots \varphi_k(x_N) | \dots \dots \dots (II.12)$$

Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [12]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale $V_{\text{él-él}}$ du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.

- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [13]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [14] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

a.2.Approximation de Hartee-Fock

Dans l'approximation de Fock [12] on simplifie le problème de Hartree. La fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater. Dans ce cas les fonctions mono-électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger (le principe d'exclusion de Pauli est pris en compte). Une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

Où chaque spin-orbitale φ_i est le produit d'une fonction d'espace φ_i .

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\Psi(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mon-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

II.3.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

➤ **Origines de La DFT**

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L'Evelyn Thomas [15] et Enrico Fermi[16, 17,18]. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique , en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple.

En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitaux atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-

corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à cette dernière énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

➤ **Cadre de la DFT :**

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\vec{r})$ définie dans l'espace physique \mathbf{R}^3 qui se substitue à un espace de configurations à 3N variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [19]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{\text{él-él}} + V_{\text{ext}} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_j^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \dots \dots \dots \text{(II.14)}$$

V_{ext} : L'interaction avec le potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

II.3.1. La Densité Electronique

la densité électronique $\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ est la probabilité de trouver d'un des N électrons dans l'élément de volume $d\mathbf{r}^{\rightarrow}$ centré sur la position \mathbf{r}^{\rightarrow} est donnée par $\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})d\mathbf{r}^{\rightarrow}$, où $\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ est la densité de probabilité électronique.

$$\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1^{\rightarrow} \dots \dots x_N^{\rightarrow})|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 d\mathbf{r}_2 \dots \dots d\sigma_N \dots \dots \dots \text{(II.15)}$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \dots \dots \dots \text{(II.16)}$$

Contrainte de normalisation $\int \rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) d\mathbf{r}^{\rightarrow} = N \dots \dots \dots \text{(II.17)}$

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes [20].

II.3.2. Le théorème de Hohenberg-Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [21]. Les deux théorèmes sont comme suit :

➤ **Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné. »

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (II.18)$$

$$\Rightarrow E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\mathbf{r} \dots \dots \dots (II.19)$$

$$\text{Avec } F_{HK} = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (II.20)$$

Qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

➤ **Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn**

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \dots \dots \dots (II.21)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette

densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminé par la méthode vibrationnelle.

II.3.3. Le théorème de Kohn Sham

En 1965 Kohn et Sham [22] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée. La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \dots\dots\dots (II.22)$$

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \dots\dots\dots (II.23)$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique de Kohn-Sham.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(\mathbf{r})|^2 \dots\dots\dots (II.24)$$

$E_H(\rho)$ l'énergie d'Hartree.

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})-\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \dots\dots\dots (II.25)$$

$E_{XC}(\rho)$ l'énergie d'change-corrélation.

Les fonctions d'onde φ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (II.26)$$

Avec $V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{XC} \dots\dots\dots (II.27)$

V_H le potentiel de Hartree.

V_{XC} le potentiel d'échange et de corrélatin qui est donné par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \dots\dots\dots (II.28)$$

$$V_H = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \dots\dots\dots (II.29)$$

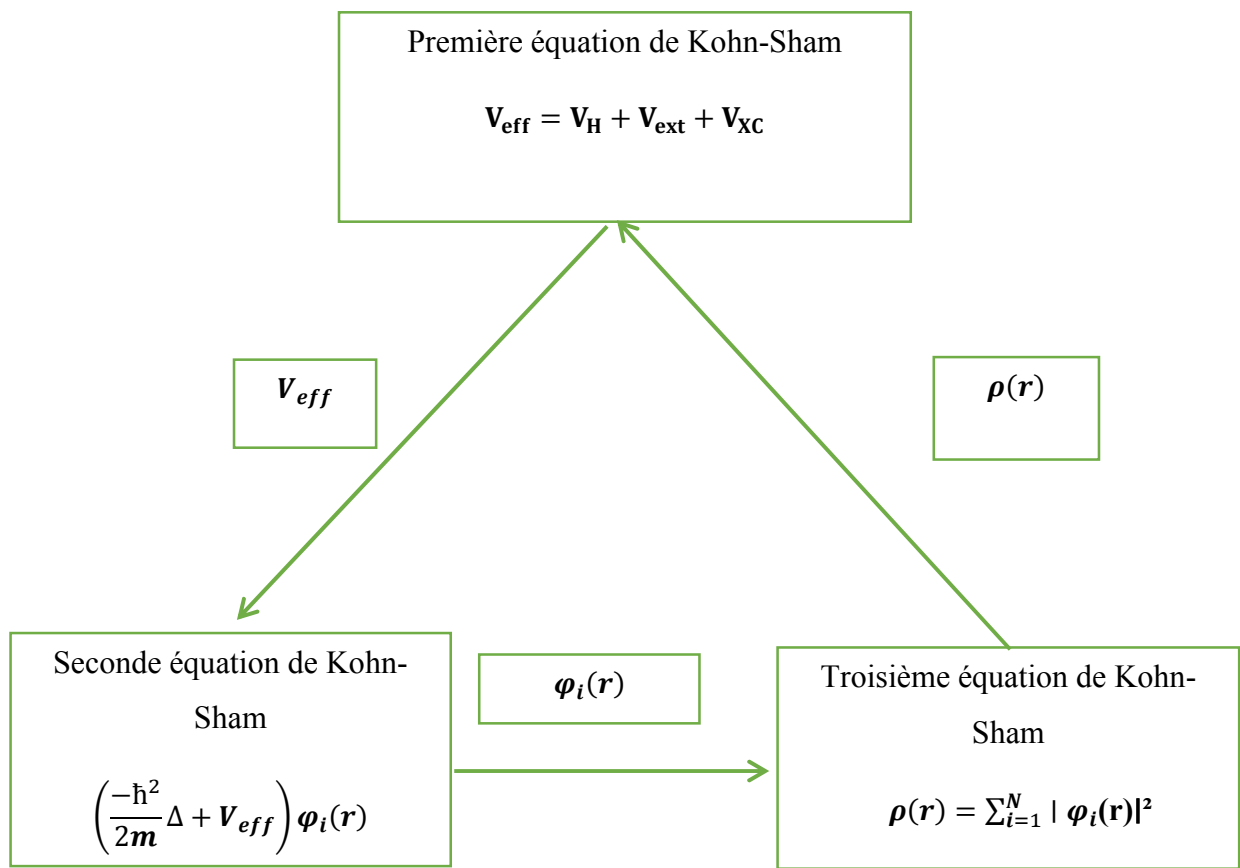


Figure II.2 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons.

II.4.Fonction d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité.

II.4.1.L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [23].

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\mathbf{r} \dots\dots\dots (II.29)$$

Où $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $[\rho(\vec{r})]$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point \mathbf{r} , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $[\rho(\vec{r})]$.

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental.

II.4.2.Approximation de Gradient généralisé

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$ à travers son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [24] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (II.30)$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\epsilon(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$. Dans cette thèse, nous avons utilisé la forme de GGA proposé par PerdewBurke et Enzerhoft [25]. La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, mais d'autre approximations sont nécessaires pour l'étude du système.

propriétés structurales, c-à-d qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le

module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

II.5. Les pseudopotentiels

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [26]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la figure (II.3).

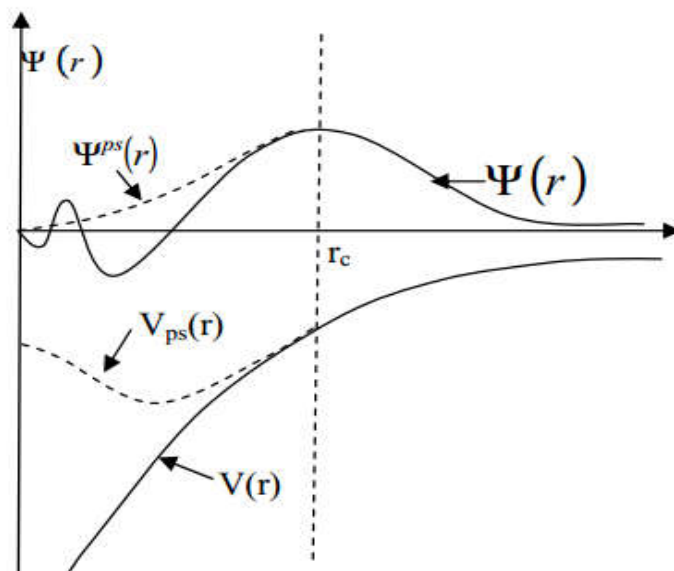


Figure II.3: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence [27]).

II.5.1.Méthode de Philips et Kleinman

Dans la méthode de Phillips et Kleinman [28], la fonction d’onde de valence est donnée par :

$$\psi_v = \psi_{ps} - \sum_i \langle \psi_{ci} | \psi_{ps} \rangle \psi_{ci} \dots\dots\dots (II.31)$$

Où ψ_{ci} est la fonction d’onde du cœur d’énergie E_{ci} , ψ_v est la pseudo-fonction d’onde. Appliquant l’Hamiltonien H de l’équation(II.26) sur la fonction d’onde ψ_v on trouve:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{eff}(r)\right)\psi_v = E_v \psi_v \dots\dots\dots (II.32)$$

Remplaçant l’expression (II.31) de ψ_v dans l’équation (1.40) on trouve:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{ps}(r)\right)\psi_{ps} = E_v \psi_{ps} \dots\dots\dots (II.33)$$

Le pseudopotentiel V_{ps} est appelé pseudopotentiel de Phillips et Kleinman, définit par :

$$V_{ps} = V_{eff} + \sum_i (E_v - E_{ci}) |\psi_{ci}\rangle \langle \psi_{ci}| \quad (II.34)$$

En dehors de la région de cœur, les fonctions d’onde de cœur s’annulent et le potentiel V_{ps} devient égal à V comme il est représenté dans la figure (II.3).

II.5.2.Construction des pseudopotentiels

Le pseudo potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- ✓ Il doit être additif, c’est-à-dire il doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- ✓ Il doit être transférable c’est à dire qu’on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.
- ✓ Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d’onde planes nécessaires à la description de fonctions d’onde.

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. La méthode de conservation de la norme et la méthode de la non-conservation de la norme.

II.5.2.1. Pseudopotentiel à norme conservée

L'introduction du principe de pseudopotentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés Pseudopotentiel à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials) le terme d'échange-corrélation s'écrit[29].

$$E_{xc} p_c + p_v = E_{xc} p_c + E_{xc} p_v \dots\dots\dots(II.35)$$

Où p_c et p_v désignent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de cœur et de valence.

II.5.2.1.1. Quelques exemples de pseudopotentiel à norme conservée

➤ **Pseudopotentiel de Troullier Martin**

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital l , ont la forme suivante dans la région du cœur [30]:

$$R_l^{ps} = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \dots\dots\dots(II.36)$$

Où $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \dots\dots\dots (II.37)$

Les coefficients c_n sont déterminés à partir de La condition de conservation de la norme de la fonction d'onde pour $r < r_c$. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c .

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \epsilon_{nr} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{ps}(r) \dots\dots\dots(II.38)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_i^{ps}(\mathbf{r}) = V_{sc,l}^{ps}(\mathbf{r}) - V_H p^{ps}(\mathbf{r}) - V_{xc} p^{ps}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (\text{II.39})$$

Où $p^{ps}(\mathbf{r})$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

➤ **Pseudopotentiel de Hartwigzen GeodeckerHutter:**

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par [31]

$$V_{loc}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{ion}}{r} \text{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \dots\dots\dots (\text{II.40})$$

erf est l'erreur fonction et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d la charge totale moins la charge de valence.

Dans cette thèse, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. La caractéristique spéciale de leur pseudopotentiel est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers.

II.5.2.2.Méthodes de la non-conservation de la norme

Une autre classe de pseudopotentiels dits «ultra-mous» (ultasoft potentiels) développés par Vanderbilt [32] ne respectent pas la conservation de la norme. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiel à norme conservée. Malheureusement, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est la densité qui tient compte de cette augmentation est écrite sous la forme nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes.

Cela donne les équations de Kohn-Sham qui prennent en compte des conditions d'ortho normalisation généralisées :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + U_{eff}^{pp}(\vec{r}) \sum_{nm,l} D_{nom}^N |B_n^N\rangle \langle B_m^N| \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_s \varphi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (\text{II.41})$$

Les B_n^N sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par fonction qui s'annulent hors de la région de cœur. Les indices n et m courent sur la courbe totale de ces fonctions.

Où $U_{eff}^{pp}(\vec{r})$ est le potentiel effectif local donné par:

$$U_{eff}^{pp}(\vec{r}) = V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{loc}^{ion}(\vec{r}) \dots\dots\dots(II.42)$$

Les coefficients D_{nom}^N sont définis par:

$$D_{nom}^N = D_{nom}^0 + \int d^3r V_{eff}^{pp}(\vec{r}) \Phi_{nm}^N(\vec{r}) \dots\dots\dots(II.43)$$

D_{nom}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du potentiel.

$\Phi_{nm}^N(\vec{r})$ sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du cœur.

II.6. Structure électroniques et périodicité

II.6.1. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [33] permet d'écrire la fonction d'onde d'électrons comme un produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ d'une fonction $\varphi_{nk}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais, c'est-à-dire on peut écrire.

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \varphi_{nk}(\vec{r}) \dots\dots\dots(II.44)$$

$$\varphi_{nk}(\vec{R} + \vec{r}) = \varphi_{nk}(\vec{r}) \dots\dots\dots(II.45)$$

Avec \vec{g} vecteur du réseau réciproque du cristal et $\varphi_{nk}(\vec{r})$ est une fonction périodique, de même périodicité du cristal. \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour une valeur donnée de \vec{k} , les conditions aux limites périodiques engendrent une suite discrète de solution d'indice \mathbf{n} . Le théorème de Bloch nous montre que, d'une cellule du réseau direct à une autre la fonction d'onde se reproduit identique à elle-même à un facteur de phase près, de plus quelque soit \vec{g} réseau réciproque, les fonctions ψ_{nk} et $\psi_{k+n\vec{k}}$ sont équivalentes. Le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du cristal c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

II.6.2. La base d'onde plane

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque, l'idée la plus simple est de la décomposée en onde planes à l'aide de la série de Fourier.

$$\psi_{nk}(r) = \sum_g C_{n,k}(\vec{g}) e^{i\vec{g}r} \dots\dots\dots (II.46)$$

Où les \vec{g} sont des vecteurs du réseau réciproque définis par :

$$\vec{g} = 2\pi n \dots\dots\dots (II.47)$$

\vec{k} est un vecteur du réseau réel et n sont des entiers, avec cette définition, on a un nombre infini d'ondes planes de vecteur \vec{g} . En remplaçant l'équation (II.46) dans (II.47) on obtient l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\psi(r) = \sum_{k,g} C_{k+g} e^{i(k+g)r} \dots\dots\dots (II.48)$$

On peut tronquer la somme sur les vecteurs \vec{g} tel que l'énergie cinétique des ondes plane $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{g})^2$ soit inférieur à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$ c'est à dire tous les ondes plane tel que $|\vec{k} + \vec{g}| < G_{cut}$ sont incluses dans la fonction (II.48), on enlève dans cette coupure des ondes plane de grande énergie cinétique, soit celle qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fines. La valeur de l'énergie de coupure E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel qui décrit l'interaction cœur valence [34].

II.6.3. Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin, par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentée, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs \mathbf{G} . À l'intérieur de cette zone les bandes sont continués tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur \mathbf{k} où se produisent les diffractions de Bragg.

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité,... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela :

1. l'intégrale exacte sur un ensemble de points \mathbf{k} de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre suffisant de points \mathbf{k} , surtout dans les régions où l'intégrale varie rapidement.
2. la symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier [35].

$$g(\mathbf{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{ikR_n} \dots\dots\dots(\text{II.49})$$

R_n sont les vecteur du réseau direct.

Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître lesvaleurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points k on peut citer celle de chadi et cohen[36] et celle de Monkhorst et Pack [37].

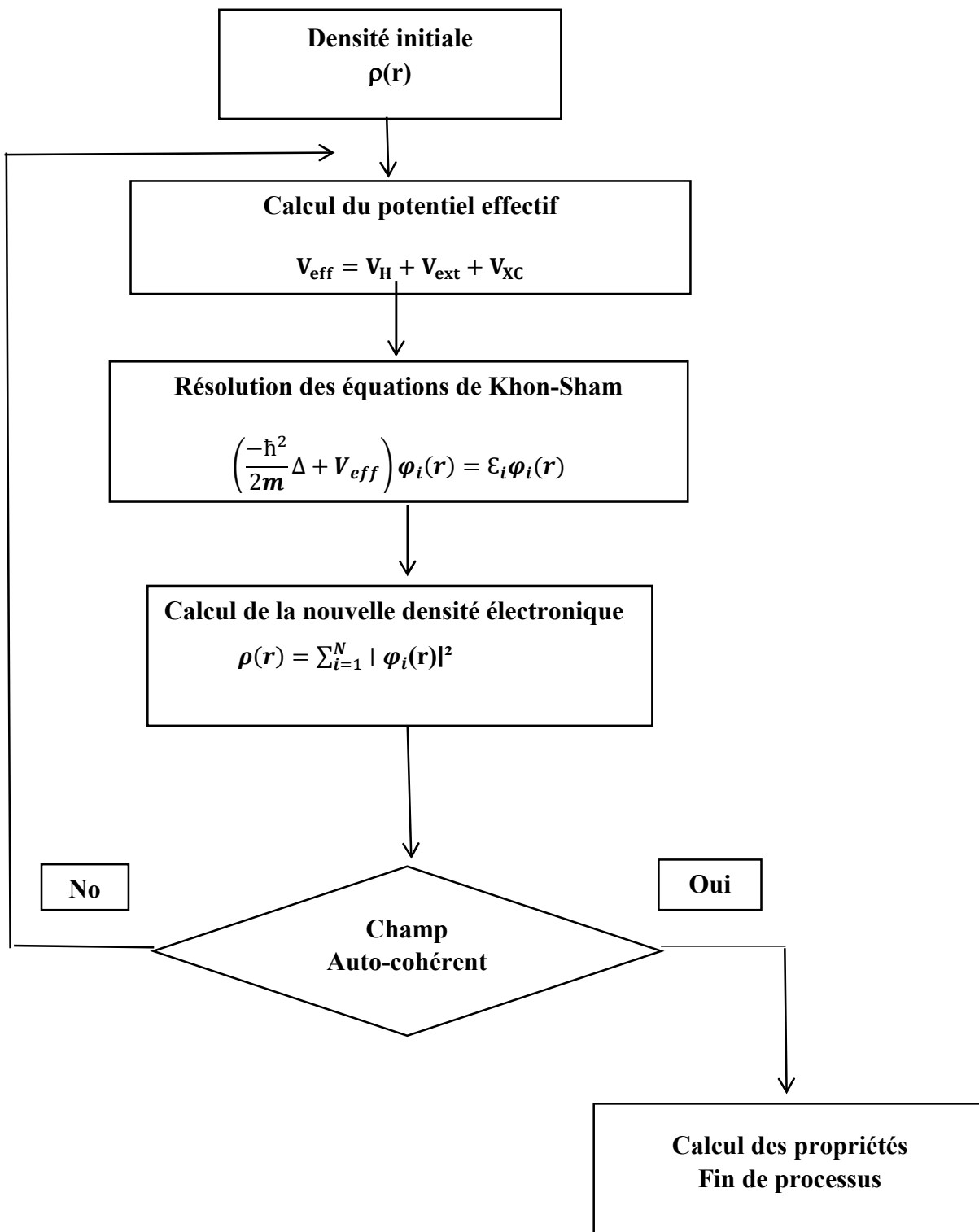


Figure II.4: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] M. Adel F. Al Alam. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. Thèse doctorat université Bordeaux, 26 Juin 2009, p145
- [2] ZERROUG Samir. Propriétés mécanique, optiques et électroniques des semi-conducteurs II-X (X = S, Se et Te). Thèse doctorat. Université Ferhat Abbas -Sétif.
- [3] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, **21**, 2222 (1980)
- [4] Boualleg Mohamed. Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés : Na₂S, Na₂Se, Na₂Te. Mémoire magister Université 8 mai 1945 de Guelma.
- [5] H. Mathieu, " Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique ", 4Ed. Masson (1998) 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420.
- [6] Mr. BENHAMIDA Mohamed. Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions. Thèse de doctorat Université de Setif1-Setif, 21/06/2014, 109p.
- [7] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84 (1927) 457
- [8] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany, 2001)
- [9] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [10] C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [11] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928)
- [12] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004)
- [13] M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for non destructive testing. Adam Hilger
- [14] . V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..

- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [16] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [17] F. D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944
- [18]E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys.(Leipzig) 82 : 265,1927
- [19] Yves Depeursing, Thèse de Doctora N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Laussane (1978)
- [20] Cours1 Masterdechimie–2eannée Spécialité physico-chimie moléculaire Université Paris-sud11et ENS Cachan Rodolphe Pollet
- [21]Maylis Orio Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I (arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992). Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale Soutenue le 05.10.2007
- [22] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [23] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- [24] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation. , New York
- [25] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. **71**, No. 5, p 1253 (1999)
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [27] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, **21**, p 2222, (1980).
- [28] W. E. Pickett, Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. Elsevier, Science Publishers
- [29] Ferahtia Samia. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes. Thèse doctorat université Mohamed Khider Biskra. 04 / 12 /2016
- [30]N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- [31] Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [32] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**(1990)7892

[33] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975)

[34] Daoud Khadidja. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs organiques. Thèse doctorat université Ferhat Abbas –Setif,15/03/2010,107p.

[35]S. Saib, Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des semi-conducteurs a base de nitrogène, Thèse doctorat université Badji Mokhtar -Annaba, 2008

[36]D. J. Shadi M. L. Cohn. J. Phys. Rev. B. 8 (1973) 5747.

[37] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. (1976) 5188.

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curling upwards and downwards respectively. The text is centered on the unrolled portion.

Chapitre III :
Résultats et discussions.

III.1.Introduction

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude, de premier principe, des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de métaux de transition des carbures (XC:X = Nb, V) dans la structure cristalline de type NaCl .

Dans notre calcul, on a utilisé la théorie *DFT*, traitée par la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (**PP-PW**) décrites toutes les deux dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, on expose les résultats des différents calculs avec interprétation. Pour commencer, on essaye d'expliquer et connaître les propriétés de la structure des deux composés **NbC** et **VC**.

III.2. Détails techniques

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes, sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [1] implémentée dans le code Abinit[2] qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux [3]. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (**GGA**) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof.

Avant se lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que : l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (**nkpt**). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul. Après calculé les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques.

Les fréquences des phonons sont obtenues en utilisant la **DFPT** (Density-functional perturbation theory) qui permet le calcul de la matrice dynamique de q vecteurs arbitraires. Nous avons assuré la convergence des fréquences des phonons à 2 cm^{-1} .

Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé

sur le modèle quasi harmonique de Debye. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à (1000 K) du module de compression β , le Volume, capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constante C_P et l'entropie S des composés **NbC** et **VC**.

III.3. Configuration électronique des composés

Les composés binaires (A^V , B^{VI}): Niobium de carbure (NbC) et Vanadium de carbure (VC), appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ à structure cubique à face centrée. Les composants constitués de carbure [C : $1s^2 2s^2 2p^2$] se trouve dans la colonne V, le carbure dans une colonne VI. Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rocksalt) des deux composés sont illustrées dans le Tableau (III.1).

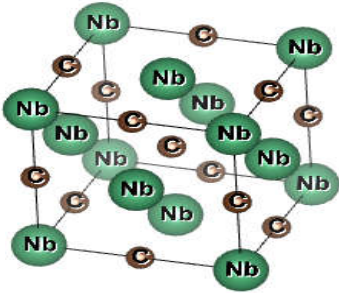
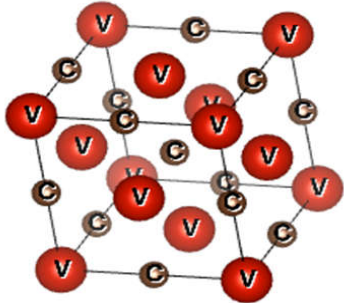
Elément	Nb	V
Nombre d'électrons	41	23
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^3$ ❖ Les états de cœur : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ ❖ les états de valence : $5s^2 4d^3$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ ❖ Les états de cœur : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ❖ les états de valence : $4s^2 3d^3$
Les structures cristallines		

Tableau III.1 : Les configurations électroniques, nombre des électrons et les structures cristallines pour l'élément Nb et V.

III.4. Propriétés structurales des composés du NbC et VC

Le première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k et la valeur de l'énergie de coupure E_C .

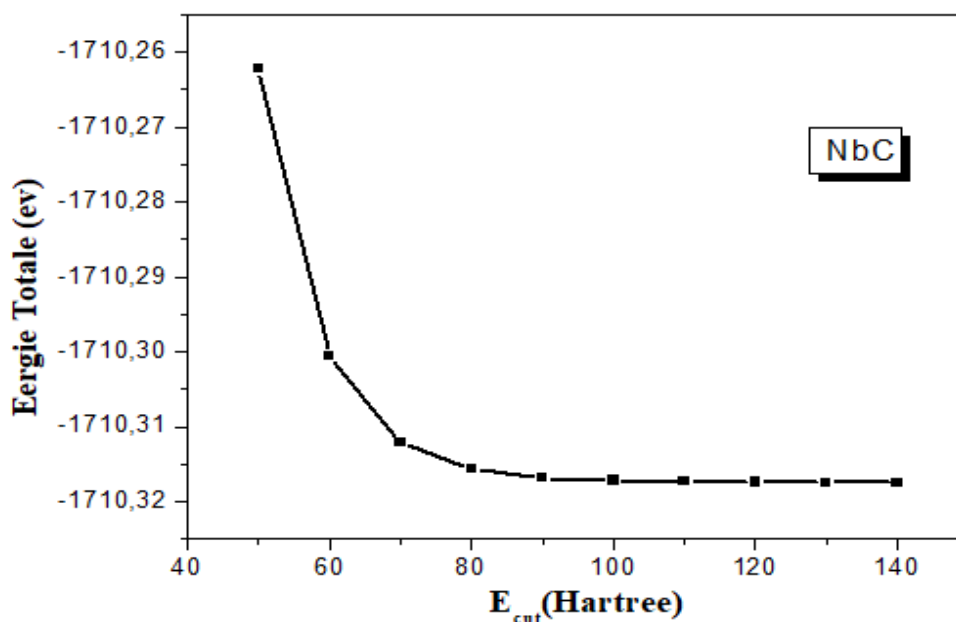
Le but de ces propriétés structurales est connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, thermodynamiques,...).

Pour déterminer les propriétés structurales d'abord connaissance le paramètre de maille a , le module de compression β (Bulk module) et sa dérivée β' .

III.4.1. Teste de convergence

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales, les tests de convergence sur le l'énergie de coupure (cutoff energy) et nombre de points k doivent être effectués pour nous aider à minimiser le temps de calcul. Les figures (III.1) et (III.2) ci-dessous représentent la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et nombre de points k pour les composés **NbC** et **VC**.

On constate que pour des faibles valeurs de l'énergie de coupure, l'énergie du système varie fortement. En revanche, au-delà de $E_{cut}=100$ Hartree de composé **NbC** et $E_{cut}=110$ Hartree de composé **VC**, l'énergie totale devient quasi constante. Cela veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur $E_{cut}=100$ et 110 Hartree représente la valeur optimisée des composés **NbC** et **VC** respectivement.



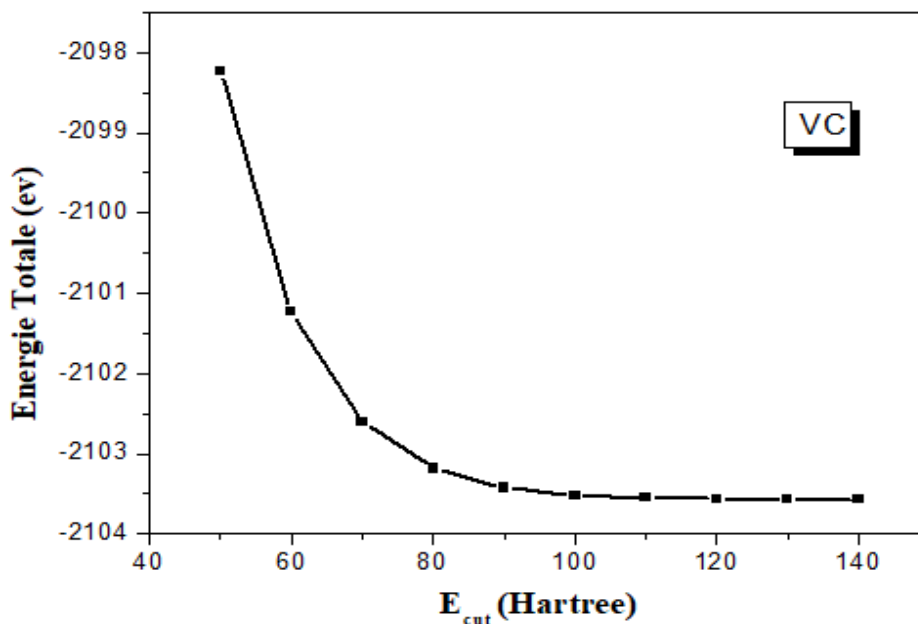


Figure III.1 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés **NbC** et **VC**.

Le nombre de points k et la valeur de l'énergie de coupure E_C sont déduits par des tests de convergence sur l'énergie totale. L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- k spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [4].

Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction de nombre des points pour les composés **NbC** et **VC**. Il est clair sur les figures ci-dessous que l'on aboutit à une convergence sur le nombre de points est 60 ($8 \times 8 \times 8$) pour le composé **NbC** et 28 ($6 \times 6 \times 6$) pour le composé **VC**.

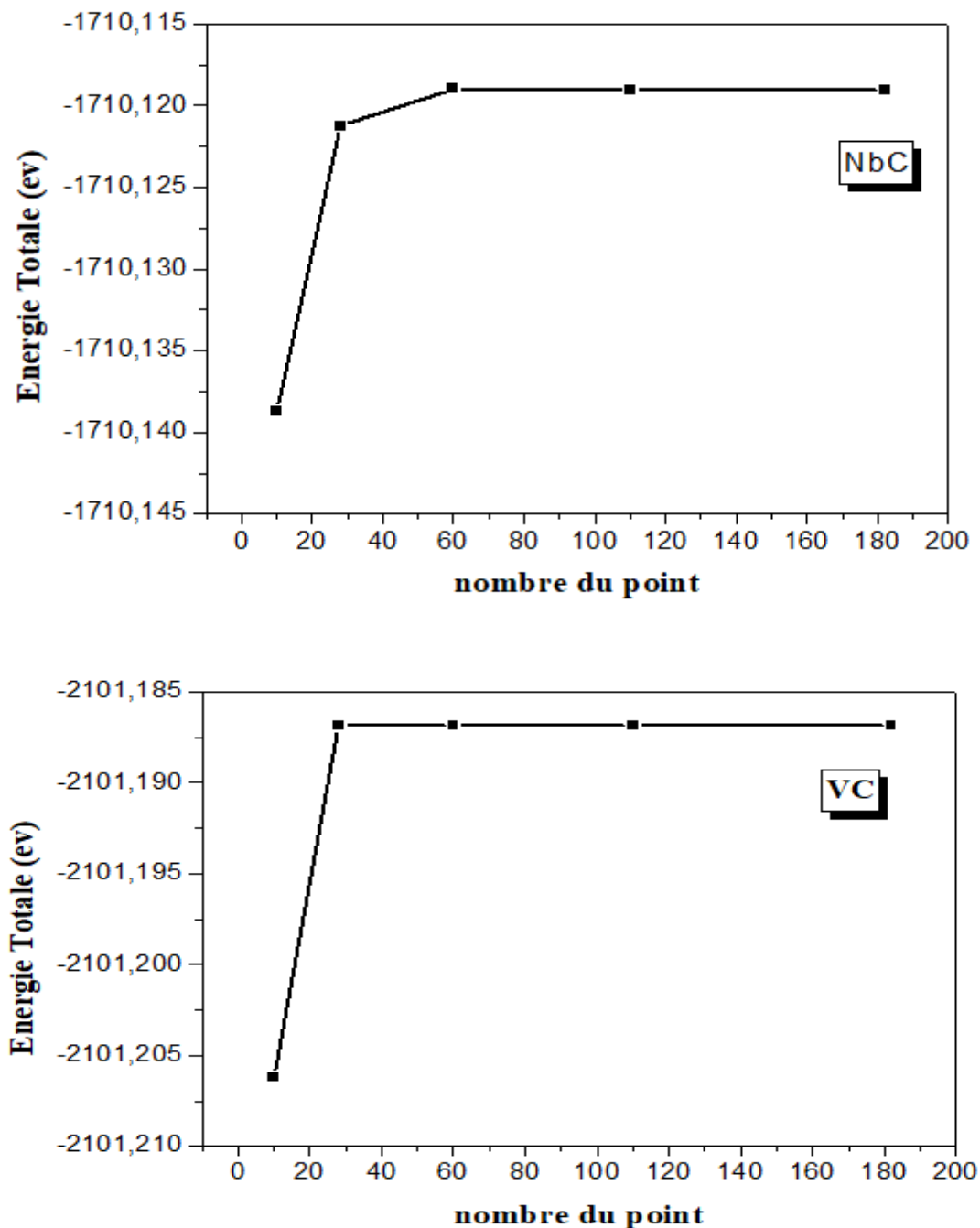


Figure III.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour les composés NbC et VC.

III.4.2. Propriétés structurales

Le première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de composé binaire ; à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compression (β) et de sa dérivée (β'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de

l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[5] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - V_0 \right] - \frac{\beta}{\beta'} (V - V_0) \dots \dots \dots (III.1)$$

Où

E_0 et V_0 : sont l'énergie totale et le volume à l'équilibre.

β, β' : sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression (P) d'équilibre

La constante du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, et le module de compression β mesure la résistance à une modification du volume dans les solides est déterminée par :

$$\beta = - \frac{V dP}{dV} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

La dérivée du module de compression β est donnée par relation qui suit :

$$\beta' = \frac{\partial^2 \beta}{\partial P} \dots \dots \dots (III.3)$$

Nous avons ainsi déterminé le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression β à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression β' , correspondants à l'état fondamental en utilisant l'approximation **GGA**.

Nous avons représenté sur les figures (III.3 .III.4) et les résultats numériques obtenus sont donnés dans le tableau (III.2). Dans ce même tableau, une comparaison sera faite entre nos propres résultats et ceux de l'expérience et les calculs théoriques précédents pour que nous puissions évaluer la qualité des résultats obtenus.

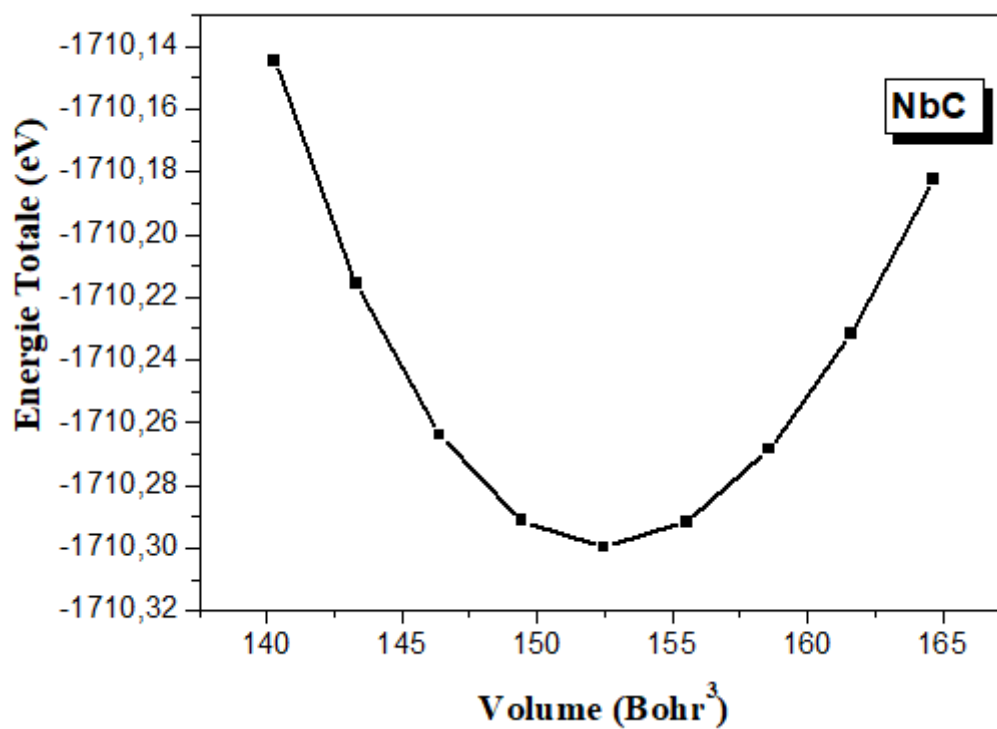


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du NbC.

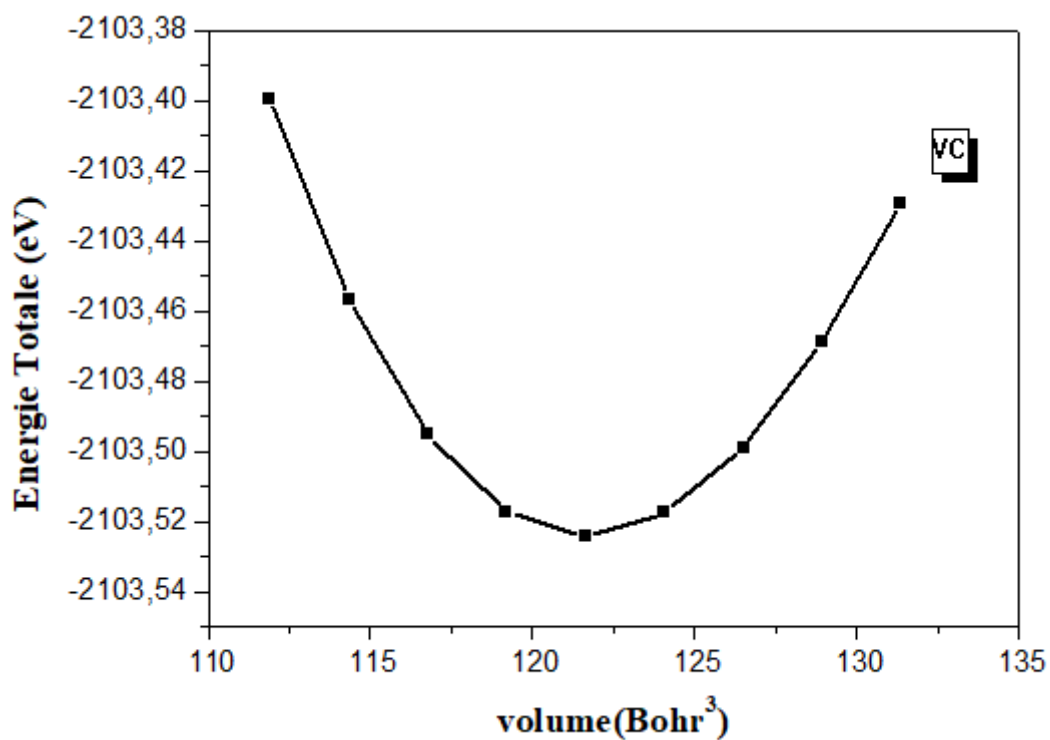


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du VC.

Dans les Figures (III.3, III.4), nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction de volume. Pour les deux composés NbC et VC cristallisant dans la phase Rocksalt(NaCl).

Le tableau (III.2) résume les valeurs du paramètre de maille a , de son module de compression β et sa première dérivé β' , calculée pour les XC (X=Nb, V).

Composé	a (Å)	β (GPa)	β'	E (eV)	Volume (Bohr ³)	Référence
NbC	4.4876	295.998	4.222	-1710.299	152.472	Nos cal
	4.454[b]	296–330[d]	-	-	-	Exp
	4.471[e]	331[e]	-	-	-	
	4.492[c]	293[c]	-	-	-	Théo
	4.476[f]	301[f]	-	-	-	
VC	4.161	299.399	4.141	-2103.524	121.625	Nos cal
	4.159[a]	308[d]	-	-	-	Exp
	4.163[b]	-	-	-	-	
	4.164[c]	290[c]	-	-	-	Théo

a/ Référence [6], b/ Référence [7], c /Référence[8], d / Référence[9], e /Référence [10],

f / Référence [11].

Tableau III.2 : Constante de réseau a (Å), le module de compression β (GPa), et sa dérivée par rapport à la pression β' et l'énergie d'équilibre E (ev) pour les deux composés NbC, VC.

Nous résumons nos résultats calculés par l'approximation GGA dans le tableau (III.2). D'après ce tableau nous remarquons que :

a/ Niobium de carbures :

Le paramètre de maille a obtenues par l'approximation GGA [4.4876 Å] est en bon accord avec la valeur expérimentale [10] avec une erreur relative de 0.371%, et est très proche à ceux atteints dans [8, 11].

Le module de compression β est très cohérent sur le terrain des valeurs expérimentales obtenues à partir de la référence [9], mais la valeur obtenue à partir de la référence [11] est

supérieure à la valeur calculée dans notre travail de 11.82%. Quant à la valeur théorique, elle est proche de la valeur calculée avec une erreur relative de 1,01% par rapport à la référence [8].

b/ Vanadium de carbures :

Le paramètre de maille **a** obtenue par l'approximation GGA [4.161 Å] est bonne par rapport aux valeurs expérimentales de la référence [6,7] avec une erreur relative de 0.048%, et est avec un excellent accord avec la valeur théorique de la référence [8] avec une erreur relative de 0.072%. Le résultat pour le module de compressions est plus proche à la valeur expérimentale par rapport à la valeur théorique obtenue dans la référence [8].

D'une façon générale, le paramètre de réseau évolue en augmentant le nombre atomique des éléments **V** et **Nb**, par contre le facteur de compressibilité diminue et sa dérivée augmente, donc la dureté du matériau diminue aussi.

Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale et théorique n'a été rapportée pour β'_0 de **NbC** et **VC** dans la structure Rocksalt (**NaCl**).

III.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent et le type métaux physiques (métal, semi-conducteur. Isolant).

III.5.1. Structure de bandes d'énergie

La figure (III.5). Représente les structures des bandes électroniques calculées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure rocksalt pour les composés **NbC** et **VC**. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs et l'approche du gradient généralisé **GGA**.

Les calculs des structures de bandes des composés **NbC** et **VC**, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, et le niveau de surface de Fermi est à zéro. On note la bonne compatibilité dans la structure des bandes d'énergie pour

les deux composés NbC et VC, ainsi que l'interférence des bandes de valence avec les bandes de conduction où elles dépassent le plan de la surface de Fermi avec deux bandes électroniques et qui indique que ces matériaux ont un caractère métallique, c.-à-d ce sont des conducteurs.

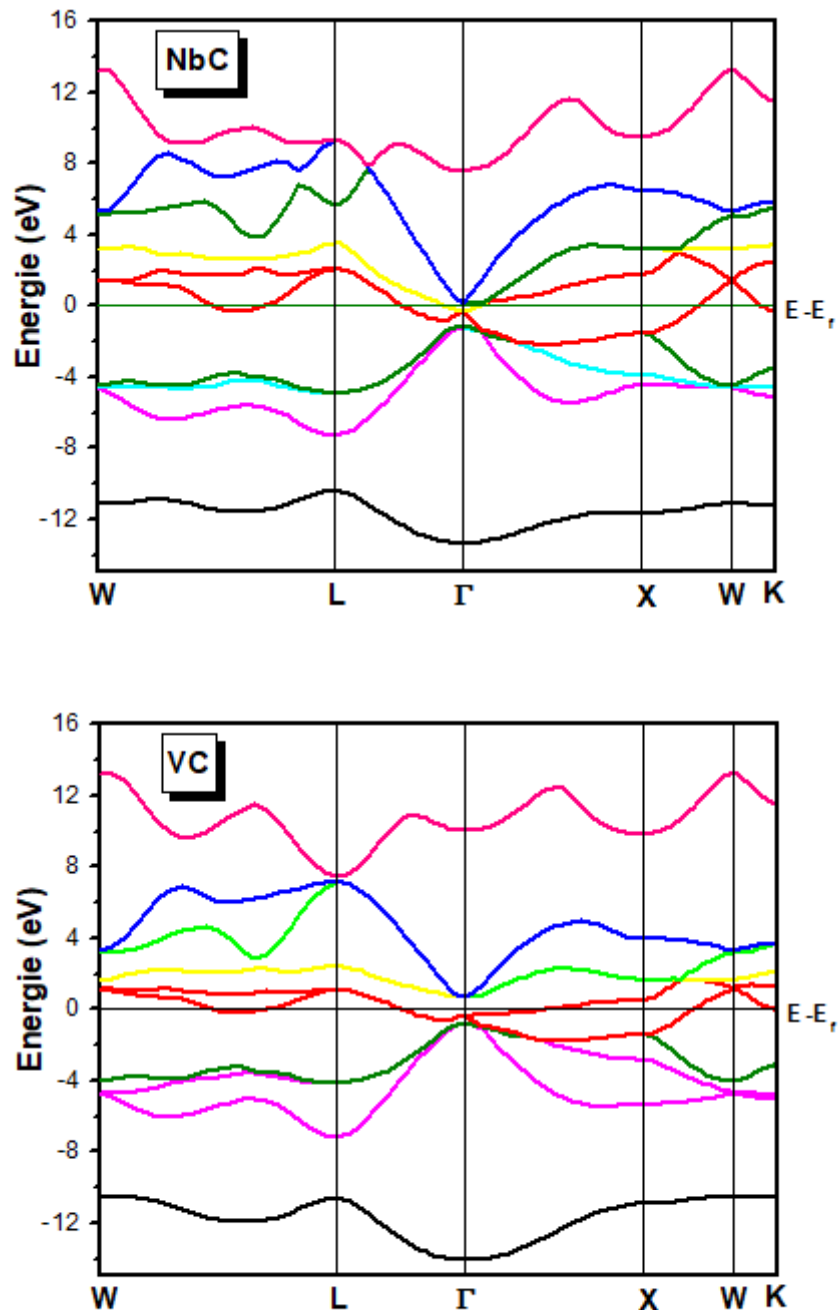


Figure III.5 : Structures de bandes électroniques des composés NbC et VC.

III.5.2. Densités d'états électroniques (DOS)

Pour mieux analyser la structure électronique des composés **NbC** et **VC**, nous avons calculé les densités d'états (**DOS**, Density Of States) qui représentent le nombre d'états électroniques par unité d'énergie. Ces courbes donnent des informations sur la contribution de chaque atome (densité d'états totale **TDOS**) et de chaque orbitale (densités d'états partielles **PDOS**). Nous avons donc calculé les densités d'états totales et partielles pour **NbC** et **VC** dans la phase étudiée en utilisant l'approximation **GGA** pour la méthode (**PP-PW**). Les résultats sont illustrés sur la figure (III.6) et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 (eV).

Dans les deux composés, les densités d'états renferment trois zones : i) les états du cœur entre [-13.60,-10.10 eV] et [-14.30,-10.12 eV] dérivées principalement de l'orbitale **s** du carbure avec une très petite quantité d'états **d** du **Nb** (ou **V**) pour les composés **NbC** et **VC** respectivement ; ii) La région suivante en dessous de niveau de Fermi sont formées essentiellement par l'hybridation d'orbitale **p** du carbure et les états **d** du **Nb** (ou **V**) ; et enfin iii) les états au-dessus du niveau de Fermi sont dominés par les états **d** du Niobium ou Vanadium avec une contribution claire des états **p** de carbure.

Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, ce qui peut être attribuées aux bandes partiellement remplies par les **Nb** et **V**. La nature ionique de la liaison **Nb-C** et **V-C** sont déterminées par un important transfert de densité de charge des atomes des **Nb** et **V** vers les atomes **C** qui sont plus électronégatifs. Enfin, la présence d'une liaison covalente est indiquée par l'hybridation des états **p** du carbone et des états **d** du Niobium ou Vanadium. Bien visible à partir du **DOS** partielle.

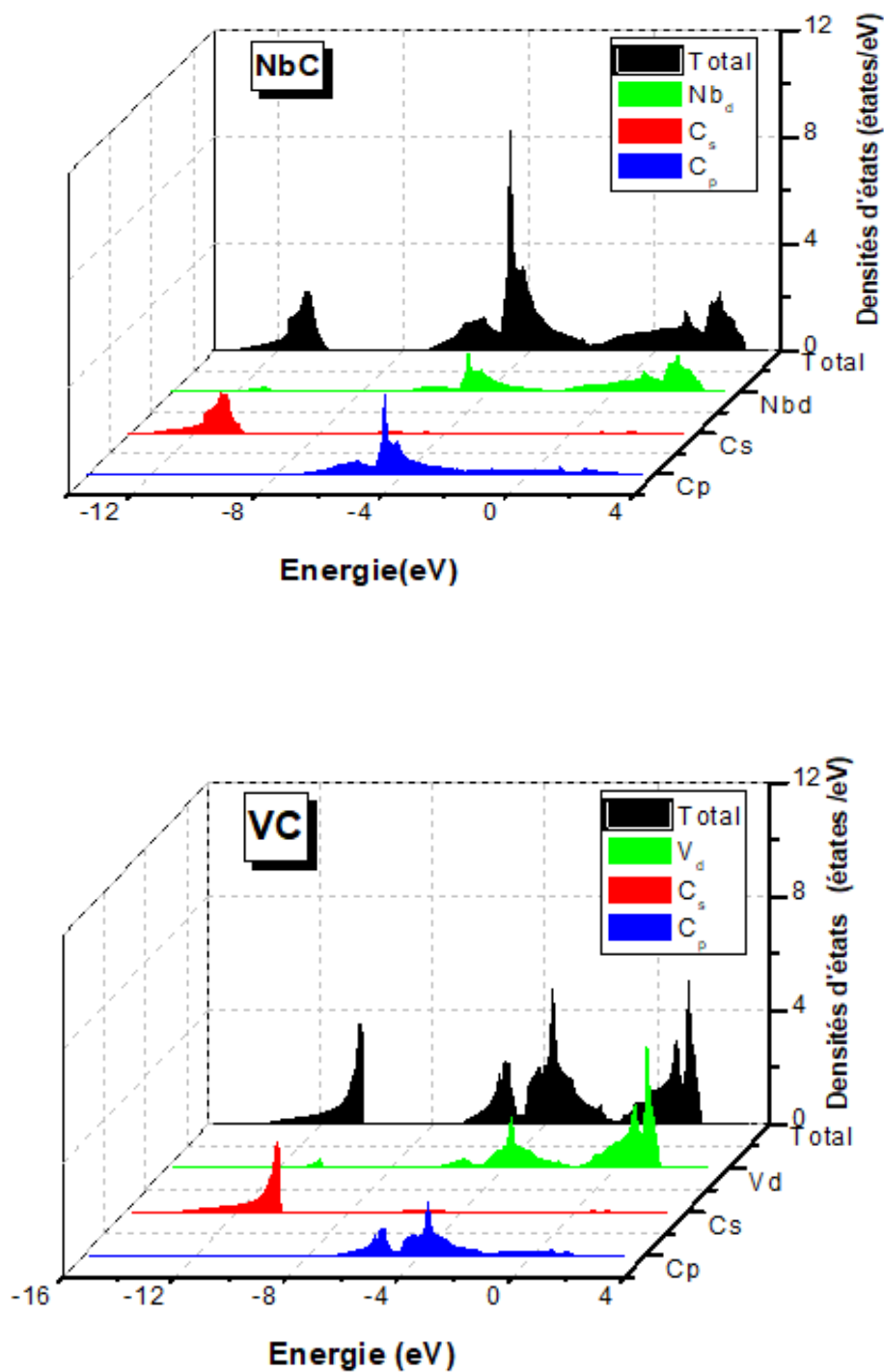


Figure III.6: Les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour les deux Composés NbC et VC dans la phase Rocksalt (NaCl).

III.6. Les propriétés des phonons

Les phonons ne sont présents que dans des matériaux cristallins où une périodicité dans la structure existe. La vibration atomique peut être exprimée comme énergie où la nature ondulatoire de l'énergie. À 0 K, les atomes ont l'énergie minimale. Quand la chaleur est

fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un phonon. L'énergie du phonon peut être exprimée en fonction de longueur d'onde ou la fréquence, à peu près de la même façon que celle d'un photon, en utilisant la relation de Planck ($E = h\omega = \frac{hc}{\lambda}$) [12]. Ainsi, l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont :

- la capacité calorifique, ou capacité à stocker la chaleur.
- la conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur.
- la conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique ;

III.6.1. Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS)

Les phonons sont des excitations élémentaires importantes pour la caractérisation d'échantillon standard au moyen de la spectroscopie de Raman ou la réflectivité infrarouge. Ainsi, une caractérisation des dispersions de phonon et des densités des états (DOS) pour l'étude des matériaux est souhaitable. En utilisant la DFPT, nous calculons les constantes de force interatomique de NbC et VC dans la phase Rocksalt (NaCl). Ces constantes de force rapportent les courbes de dispersion de phonons prévues, représentées sur la figure (III.7), le long de plusieurs directions de symétrie de la première zone de Brillouin à pression nulle. Les DOS, densité d'états, correspondant à chacun des composés sont également présentés dans ces figures.

Nous remarquons d'après la figure (III.7) que pour la phase Rocksalt (NaCl), les deux courbes de XC (X=Nb, V) sont pratiquement identiques et stables (car les fréquences sont toutes positives). Nous observons également que les branches acoustiques des phonons sont bien séparées des branches optiques par un grand gap. L'espace entre les branches, vue dans les courbes de densité des états des phonons, DOS, est plus grand pour le composé NbC que celui de VC et cela est dû à la différence de masse entre les atomes de Nb (ou V) et ceux de C.

Les courbes DOS de NbC et VC peuvent être divisés en deux régions distinctes : la région à basse fréquence et la région à haute fréquence. La première appartient aux modes des phonons acoustiques tandis que la seconde résulte de modes de phonons optiques. Dans la région de basse fréquence, la principale contribution à DOS vient du sous-réseau Nb et V pour NbC et VC, alors que dans la région de haute fréquence, il vient du mouvement des atomes de C pour NbC et VC ($m_{Nb} > m_C$, $m_V > m_C$).

Le tableau III.3 démontre les fréquences des modes optiques au point Γ , on remarque que les valeurs de ces deux fréquences diminuent en fonction de nombres atomiques Nb et V.

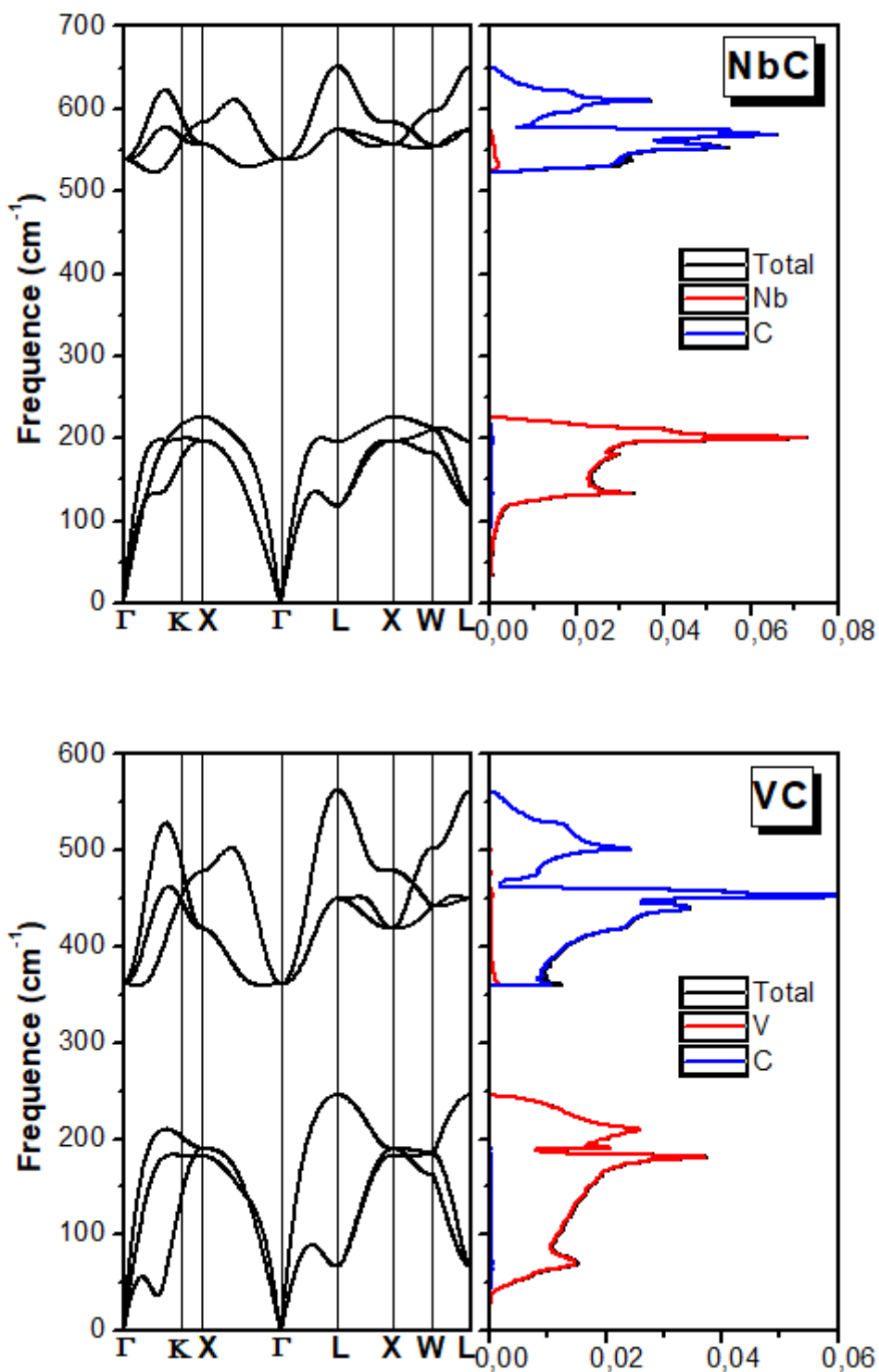


Figure III.7 : Courbe de dispersion des phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure Rocksalt(NaCl).

Matériau	NbC	VC
TO	538.843	360.907
LO	539.042	361.115

Tableau III.3 : les fréquences de différents modes pour la structure Rocksalt au point Γ , en cm^{-1}

III.7. Propriétés thermodynamiques

III.7.1. Introduction

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression,...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température,...), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au **XIX**ème siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique,...), ainsi que d'autres disciplines scientifiques chimie, biologie,...)[13].

Pour étudier les propriétés thermiques de ces composés sous l'effet de la température considérés dans la présente thèse, nous avons employé l'approximation quasi-harmonique de Debye. Implémentés dans le programme Gibbs, pour rendre compte des réactions d'un matériau. Le volume d'équilibre V de la maille élémentaire et le module de compression sont obtenus à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] à la température $T=0\text{K}$ (cas statique) pour les composés **NbC** et **VC** dans la phase Rocksalt (**NaCl**).

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques pour les deux composés. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K du module de compression, le volume, capacité calorifique à volume constant, capacité calorifique à pression constante et l'entropie S des composés **NbC** et **VC**.

III.7.2. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

III.7.2.1. L'effet de la température sur les propriétés structurale

L'effet de la température sur le paramètre de réseau a et le module de compression B est illustré dans les figures (III. 8) et (III.19) respectivement.

L'effet de la température sur le paramètre de réseau a pour les deux composés **NbC** et **VC** est indiqué sur la figure (III. 8). On remarque pour les deux matériaux, la variation relative du paramètre de réseau a dans l'intervalle de température de (0 à 100 K) est presque constante. Au- dessus de cette température ($T >100$ K),le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation de la température.

Généralement, le paramètre du réseau a augmenté lorsque la température augmente. Il parait que le composant **VC** a plus de résistance à la déformation au compression par rapport à composant **NbC**.

La figure (III.9) présente la variation relative du module de compression B en fonction de la température. On remarque que le module de compression est quasi constant dans l'intervalle de température 0 à 100 K, au- dessus de cette température($T >100$ K), le module de compression diminue avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés résultantes de l'augmentation de la température.

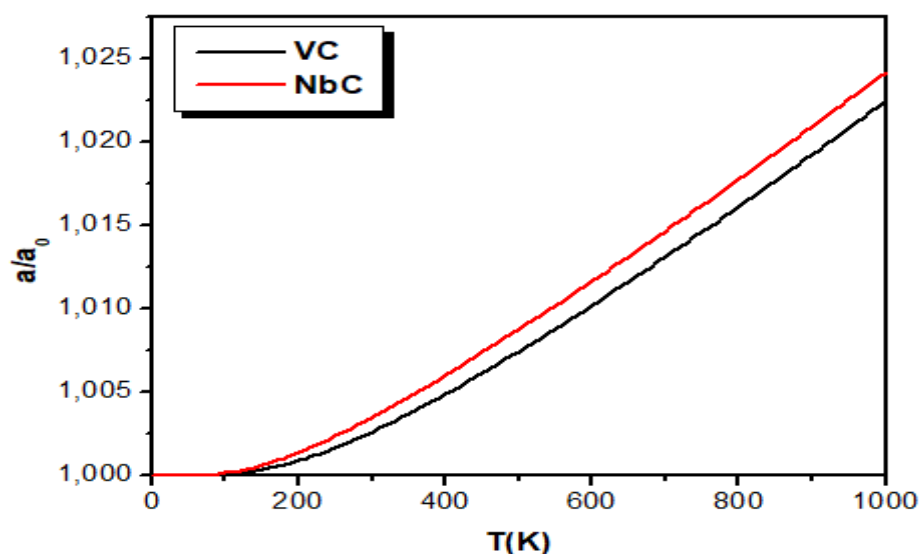


Figure III.8 : la variation relative du paramètre de réseau (a/a_0) par rapport à la température pour les composés **NbC** et **VC**.

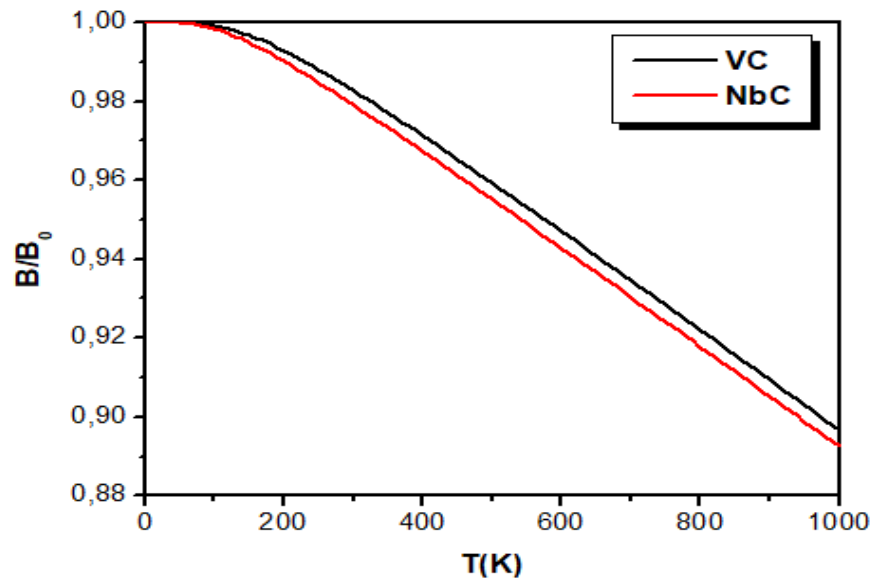


Figure III.9: La variation relative du module de compression (β/β_0) de NbC et VC en fonction de la température.

III.7.2.2. L'effet de la température sur les capacités calorifique

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour augmenter la température d'un matériau d'un degré de Kelvin. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante C_p qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère légèrement de la chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau [14], lequel mouvement de vibration des ions. Le mouvement des électrons libres correspond à une petite partie de la chaleur qui devient importante à haute température, en particulier dans les métaux de transition avec couches électroniques incomplètes.

La capacité thermique d'une substance est une mesure de la façon dont laquelle stocke la chaleur. Chaque fois que nous fournissons la chaleur à un matériau, il va nécessairement entraîner une augmentation de la température. Ce dernier paramètre nous donne un aperçu pour prédire les propriétés vibrationnelles qui sont nécessaires pour de nombreuses applications [15]. La figure (III.10) et (III.11), montre la variation de la capacité calorifique en fonction de la température.

La figure(III.10). Schématise la variation de capacité calorifique à pression constante en fonction de la température pour NbC et VC. La figure révèle une proportionnalité directe

entre capacité calorifique et la température T , C_p augmente avec l'augmentation de la température. Il peut être vu de la figure (III.10). Que la capacité thermique C_v augmente remarquablement avec l'augmentation de la température inférieure à environ (600 K), tandis que se rapproche d'une constante valeur supérieure à (800 K), qui est commun à tous les solides à haute température. La capacité thermique C_v à une température donnée de NbC et VC se chevauchent presque ensemble, indiquant une similitude dans l'absorption de chaleur. De plus, il est évident que la capacité à volume constant est plus sensible à la température, elle est proportionnelle à T^3 .

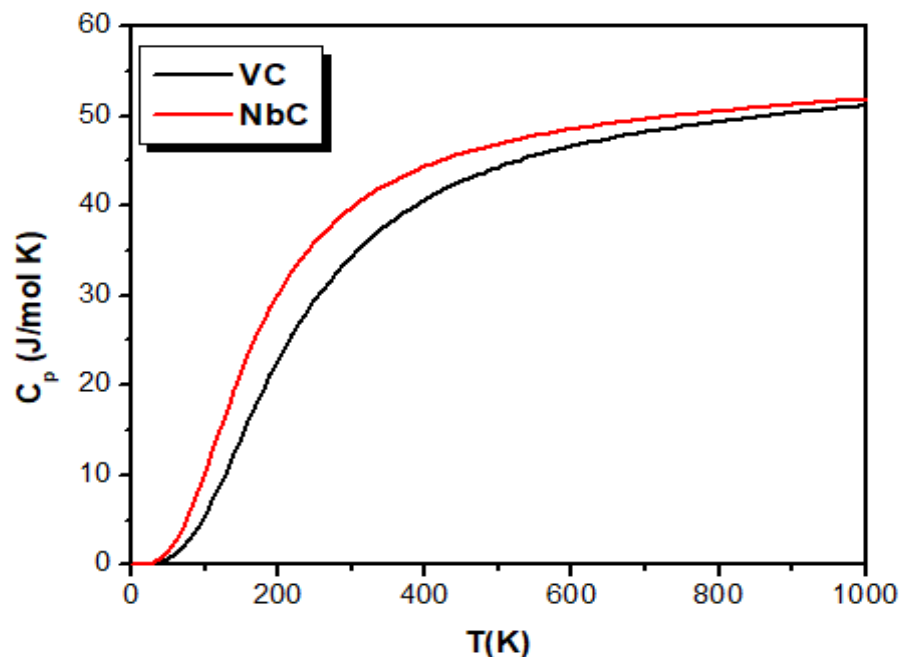


Figure III.10: Changement de la capacité calorifique à pression constante de NbC et VC en fonction de la température.

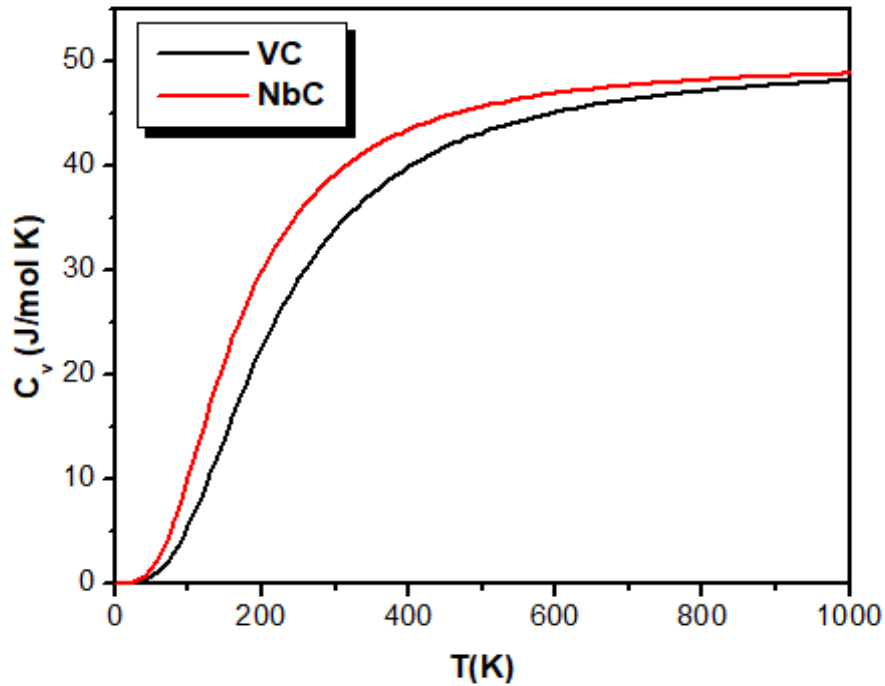


Figure III.11: Changement de la capacité calorifique à volume constant de NbC et VC en fonction de la température.

III.7.2.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée S , appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en J , vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$S = \frac{Q_{rév}}{T}$$

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important. Pour le solide, la différentielle de l'entropie est donnée par [16]:

$$ds_{sol} = mc_p \frac{dT}{T}$$

Avec c_p est la capacité thermique à pression constante. Dans l'approximation quasiharmonique l'entropie est donnée par [17,18] :

$$S = 3nNk_B \int_0^\infty g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \right\} d\omega$$

Où n est le nombre d'atomes par maille élémentaire, N est le nombre de mailles élémentaires, k_B est la constante de Boltzmann, ω est la fréquence des phonons, $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons.

Les variations de l'entropie S en fonction de la température pour les composés **NbC** et **VC** sont illustrées respectivement sur la figure (III.12). Pour les deux composés l'entropie augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température. L'entropie de l'atome **Nb** est plus importante que l'entropie de l'atome **V**.

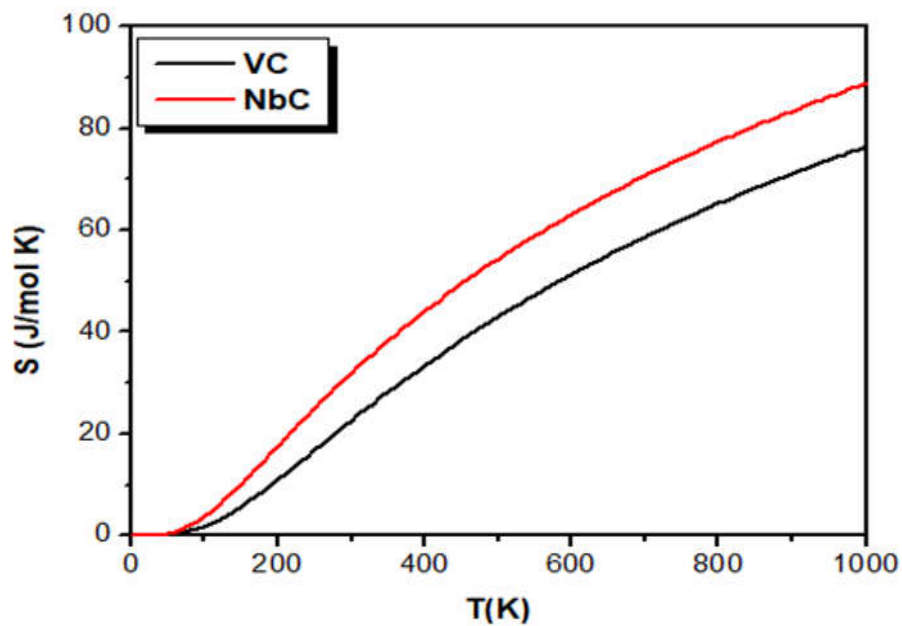


Figure III.12 : La variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés **NbC** et **VC**.

Référence :

- [1]N. E. Christensen, I. Gorezyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397.
- [2] ABINIT : first principe approach to material and nanosystem properties, compuler physics communications, 180 (2009) 2582.
- [3]Benyettou Samia.Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Thèse Doctorat d'université Mohamed Khider de Biskra. Physique des matériaux, 04/12/2016, 107p.
- [4]H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin zone integrations, Phys. Rev B 13(1976) 5188.
- [5]F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6]P. Villars, L.D. Calvet, Pearson'sHandbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.
- [7]K. Nakamura, M. Yashima, Mater. Sci. Eng. B 148 (2005) ,69–72 p.
- [8] A. Vojvodic, C. Ruberto, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010). 375501(1–10).
- [9]H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides:Properties, Characterization, Processing and Applications, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1996.
- [10]A. M. Nartowski, I.P. Parkin, M. Mackenzie, A.J. Craven, I. Macleod, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1275–1281.
- [11]E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Y.K. Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, J. Appl. Phys. 101 (2007). 123519(1–18).
- [12]Mazari Samia. Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te).Mémoire de Master université Mohamed Boudiaf-M 'silla ,26/06/19, 56p.
- [13]Frédéric Doumenc. Université Paris VI. Licence de mécanique, ModuleLA200. 2008/2009.
- [14] Abdessamad Sekkal. Etude abinitio des propriétés .physiques et les effets de default dans les composes intermétallique a base de terre rare. Thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs, 26/06/2014 , 128p.

[15] Bahnes Aicha. Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers. Mémoire de Master, université d'ORAN (USTO-MB), 2014, 102p.

[16] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique. Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan (2002).

[17] E. Tuncel , K. Colakoglu , E. Deligoz and Y. O. Ciftci, J. Phys. Chemis. Solids. 70, 371-378(2009).

[18] Haizhou Wang, YongzhongZhan and MingjunPang, Computat. Mater. Science. 50, 17-23 (2012).

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curling upwards and downwards respectively. The text is centered on the unrolled portion.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des carbures de métaux de transition (**NbC** et **VC**), qui se cristallisent dans une structure rocksalt (**NaCl**), utilisé les méthodes de calculs Ab-initio du pseudo potentiel et la méthode des ondes planes (**PP-PW**) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et implémentée dans le code ABINIT. En utilisant l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (**XC**). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye.

Les résultats principaux obtenus dans ce travail sont :

- ✓ Les paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau, le module de compression et sa dérivée ont été calculés dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). Nos résultats sont en raisonnable accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.
- ✓ L'analyse de la structure des bandes où nous avons trouvé un chevauchement entre les bandes de valences et de conduction indiquant que les composés **NbC** et **VC** sont métalliques. Nous avons calculé et analysé les densités d'état partielles (**PDOS**) et totale (**TDOS**).
- ✓ Enfin, nous avons aussi étudié les spectres des phonons ont été calculés en utilisant la **DFPT** et la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que Le module de compression, le volume, capacité calorifique à pression constante, capacité calorifique à volume constant et l'entropie et le volume pour les composés **NbC** et **VC**.

Notre contribution à l'étude de ce composé n'est que le début d'une étude de toutes les caractéristiques de ce matériau. Nos perspectives seraient l'étude des propriétés élastiques et optiques et étudier d'autres matériaux de la même famille des carbures de métaux de transitions qui apparaissent très intéressants à investiguer.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية و الخواص الترموديناميكية للأنصاف النواقل **NbC** و **VC** بواسطة طريقة الأمواج المستوية (**PP-PW**) والتي تركز علي دالية الكثافة **DFT** التي ادمجت في **Abinit**. ان جميع هذه الدراسات تستند علي تقريب التدرج المعمم **GGA** المرتبطة بنظرية الكثافة الإلكترونية.

لقد قمنا بدراسة الخصائص البلورية (ثابت الشبكة وثابت المرونة ومشتقه) الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة و كثافة الحالات) الخصائص الترموديناميكية(ثابت المرونة بدلالة درجة الحرارة والحجم ومنحني التبريد للفونون وتواترها والسعة الحرارية والانتروبي) كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة .

الكلمات المفتاحية: **GGA, DFT, XC(X: Nb, V), PP-PW**, الترموديناميك, فونون.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des carbures de métaux de transition (**NbC** et **VC**). Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes (**PP-PW**) implémentée dans le code **Abinit** qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Nous avons utilisé également l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (**XC**).

Les propriétés structurales (Le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée), électronique (structures de bandes, **DOS**), et thermodynamiques (le module de compression, le volume, Le spectre des phonons et leurs fréquences, la capacité calorifique à volume constante, la capacité calorifique à pression constante et l'entropie) des composés **NbC** et **VC**, ont été calculées. Nos résultats obtenus de notre simulation sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux calculées par les autres chercheurs.

Mots clés : **GGA, DFT, XC(X: Nb, V), PP-PW**, thermodynamiques, phonon.

Abstract :

In this work, we have studied the structural, electronic, and thermodynamic properties of the transition metal carbides (**NbC** and **VC**). The calculations were carried out using the plane wave calculation method (**PP-PW**) implemented in the **Abinit** code, which is based on density functional theory (**DFT**). Package within density functional theory and the generalized gradient approximation (**GGA**) for the term of the exchange and correlation potential (**XC**).

Structural properties (The mesh parameter, the compression modulus and its derivative), electronic (Band structures, **DOS**), and thermodynamics (the compression modulus, the volume, phonon dispersion curves and their frequencies, The constant volume heat capacity, the constant pressure heat capacity and the entropy of the **NbC** and **VC** compounds, are studied. The results of our simulations are performed and compared to experimental and theoretical results when available.

Keywords : **GGA, DFT, XC (X: Nb, V), PP-PW**, Thermodynamic, Phonon.