

95000750

ISSN 0429 - 3460

CEA-R-5685

CEA-R-5685

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

**COUPLAGE ENTRE
STRUCTURE ELECTRONIQUE
ET STRUCTURE CRISTALLINE :
EFFET SUR QUELQUES PROPRIETES
DES METAUX DE TRANSITION**

par

Maylise NASTAR

DIRECTION DES TECHNOLOGIES AVANCEES

DEPARTEMENT D'ETUDES
DU COMPORTEMENT DES MATERIAUX

Centre d'Etudes de Saclay

Rapport CEA-R-5685

1995

**SERVICE DE DOCUMENTATION
ET D'ÉDITION MULTIMÉDIA**

C.E.-SACLAY 91191 GIF-sur-YVETTE Cédex FRANCE

RAPPORT CEA-R-5685 - Maylise NASTAR

"COUPLAGE ENTRE STRUCTURE ELECTRONIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE : EFFET SUR QUELQUES PROPRIETES DES METAUX DE TRANSITION"

Sommaire - Nous présentons des calculs de diverses propriétés des métaux de transition à partir d'un modèle de Liaisons Fortes. Nous mettons en évidence le rôle de la structure électronique, en présentant en fonction du remplissage en électrons d , les variations des stabilités relatives, des propriétés élastiques et des énergies de formation de lacune.

Les variations des constantes élastiques de cisaillement pur des structures cubiques à faces centrées (CFC), cubiques centrées (CC) et hexagonales compactes (HC), s'écartent fortement d'une variation de type parabolique observée pour le module de compressibilité. Les tendances générales sont en très bon accord avec les données expérimentales et les calcul *ab initio*. L'énergie de formation de la lacune dans la structure CC varie fortement en fonction du remplissage et présente un maximum très marqué au voisinage du remplissage des éléments de la colonne 6. Cet effet du remplissage explique en partie la forte diminution du coefficient d'autodiffusion entre la colonne 4 et la colonne 6. Nous montrons que le pseudo-gap de la densité d'états de la structure CC est à l'origine du durcissement de la constante C' ainsi que du phonon NT_1 (0, - 1,1), de l'augmentation des différences d'énergies CC-HC et CFC-HC et de la forte augmentation de l'énergie de formation de la lacune entre Zr et Mo.

En utilisant la méthode de récursion, nous constatons que les principales tendances des grandeurs étudiées sont reproduites avec peu de moments de la densité d'états (environ 6). En revanche, des détails comme les singularités des constantes élastiques, n'apparaissent qu'avec un calcul exact de la densité d'états.

1995 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

RAPPORT CEA-R-5685 - Maylise NASTAR

"EFFECT OF THE COUPLING BETWEEN ELECTRONIC STRUCTURE AND CRISTALINE STRUCTURE ON SOME PROPERTIES OF TRANSITION METALS"

Summary - The elastic constants, energetic stabilités and vacancy formation energies in transition metals are calculated within a Tight Binding model. In order to outline the effect of the electronic structure, these properties are represented as functions of band filling. The variation of the shear elastic constants of hexagonal close packed (HCP), body centered cubic (BCC) and face centered cubic (FCC) structures, is in contrast with the roughly parabolic behavior of bulk modulus. The general trends are in very good agreement with available experimental and *ab initio* data. The vacancy formation energy in the BCC structure shows strong deviations from bell shape behavior with a maximum corresponding approximately to the band filling of group 6. This band filling effect contributes to the noticeable decrease of the selfdiffusion rate between group 4 and group 6. We demonstrate that the abrupt increase of the C' elastic constant, the NT_1 (0, - 1,1) phonon frequency, the energy differences between BCC and HCP and between FCC and HCP as well as the vacancy formation energy, that occurs when going from Zr to Mo, is related to the presence of a pseudo-gap in the density of states of the BCC structure.

Using the recursion method, we show that the general trends of these properties are correctly reproduced when considering only a few moments of the density of states (about 6). On the other hand, details such as the elastic constant singularities, are displayed only with an exact calculation of the density of states.

1995 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité: **Physique**

présentée par

Maylise NASTAR

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

**Couplage entre structure électronique et structure
cristalline : effet sur quelques propriétés des métaux
de transition**

soutenue le 14 octobre 1994 devant la Commission d'examen :

<i>Président</i>	Jean-François Pétroff
<i>Rapporteurs</i>	François Ducastelle
	Maurice Gerl
<i>Examineurs</i>	Georges Martin
	Jean-Claude Van Duysen
	François Willaime

- Rapport CEA-R-5685 -

Centre d'Etudes de Saclay
Direction des Technologies Avancées
Département d'Etudes du Comportement des Matériaux
Section de Recherche de Métallurgie Physique

COUPLAGE ENTRE STRUCTURE ELECTRONIQUE
ET STRUCTURE CRISTALLINE :
EFFET SUR QUELQUES PROPRIETES DES METAUX DE TRANSITION

par

Maylise NASTAR

- Février 1995 -

à mon météore.

Remerciements

Je tiens à remercier Georges Martin qui m'a accueillie au sein de son laboratoire, la Section de Recherches en Métallurgie Physique du Centre d'Etudes de Saclay. Son soutien tant du point de vue scientifique que moral m'a beaucoup apporté.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Jean-Claude Van Duysen, chef du groupe de Métallurgie à la Direction des Etudes et Recherches de l'Electricité de France, qui a accepté de financer en partie cette étude et qui a toujours montré beaucoup d'intérêt et en même temps une totale confiance sur l'orientation du travail.

Monsieur Jean-François Petroff a accepté de présider la soutenance de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de mes sentiments respectueux.

François Ducastelle, au cours de passionnantes rencontres, a enrichi cette étude de ses nombreux conseils. Je lui en suis très reconnaissante. Je suis d'autant plus émue qu'il ait accepté d'être un de mes rapporteurs.

Je veux ici adresser mes remerciements à Monsieur Maurice Gerl qui m'a fait l'amitié d'être l'un des rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement François Willaime qui a investi beaucoup de son temps et de son énergie pour suivre cette étude. Il m'a fait profiter de sa rigueur et de sa grande curiosité scientifique.

Pendant ma première année de thèse, Bernard Legrand et Guy Tréglià m'ont initiée à la recherche. Ils m'ont communiqué leur joie profonde d'exercer le métier de chercheur. Guy Tréglià étant parti pour le sud de la France, Bernard Legrand a consacré beaucoup de son temps pour me faire partager ses nombreuses connaissances dans le domaine des Liaisons Fortes. Je le remercie très chaleureusement.

J'ai eu la chance de rencontrer Philippe Brossier, chargé de la formation par la recherche à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires du Centre d'Etudes de Saclay, à un moment décisif de cette thèse. Je le remercie très sincèrement.

Je me souviendrai de l'ambiance familiale du laboratoire où j'ai connu de nouveaux amis. Je voudrais saluer Pascal Bellon, Liliane Bureau, Daniel Galy, Agnès Grandjean, Yves

Grandjean, Anne Hamoudi, Bernard Pernot, Andrés Saúl et tout particulièrement Frédéric Soisson qui m'a beaucoup soutenu par sa gentillesse.

J'ai enfin l'occasion de remercier mes parents qui, éternels curieux, m'ont communiqué l'enthousiasme de la découverte.

C'est avec Chahab que j'ai vécu les moments difficiles et heureux qui ont jallonné cette thèse. J'aimerais partager avec lui mon bonheur.

Table des matières

1	Modèle énergétique et calcul de l'énergie totale	7
1.1	Introduction	7
1.2	Dérivation de l'énergie totale	8
1.2.1	Approximation des Liaisons Fortes	8
1.2.1.1	Hamiltonien de Liaisons Fortes pour les électrons d	10
1.2.1.2	Densité d'états électroniques	13
1.2.2	Energie totale	13
1.2.3	Modèle énergétique phénoménologique?	14
1.3	Méthode de récursion	17
1.3.1	Enjeu de la méthode	17
1.3.2	Densité d'états locale	19
1.3.2.1	Densité d'états totale et locale	19
1.3.2.2	Moments de la densité d'états locale	20
1.3.3	Technique de récursion	22
1.3.3.1	Fonctions de Green	22
1.3.3.2	Fraction continue	24
1.3.4	Simulation d'un amas infini pour rendre compte d'un solide	27
1.3.4.1	Convergence des coefficients de récursion	27
1.3.4.2	Prolongement de la fraction continue	27
1.3.4.3	Densité d'états fractionnelle	30
1.3.4.4	Optimisation du prolongement	30
1.3.4.5	Approximation des fractions continues et brisure de la symétrie de rotation	32
1.3.5	Lien entre second moment et solution exacte de l'hamiltonien de Liaisons Fortes	33
1.3.5.1	Différents modèles au second moment	33
1.3.5.2	Convergence de la méthode de récursion	37
1.4	Paramétrisation du modèle énergétique	41

1.4.1	Représentation en fonction du remplissage en électrons	41
1.4.2	Grandeurs expérimentales	43
1.4.2.1	Remplissage en électrons des métaux de transition	43
1.4.2.2	Grandeurs expérimentales	44
1.4.2.3	Ajustement au second moment	44
1.4.3	Ajustement des paramètres	47
1.5	Application du modèle aux stabilités relatives	50
1.5.1	Stabilités relatives	50
1.5.1.1	Prédiction du comportement global des stabilités	51
1.5.1.2	Représentation des stabilités relatives	52
1.5.2	Stabilité relative CFC/CC en fin de bande	57
1.6	Conclusions et perspectives	63
2	Constantes élastiques	65
2.1	Introduction	65
2.2	Article: Tight binding calculation of the elastic constants...	68
2.2.1	Tight-Binding Model	71
2.2.2	Elastic constant calculations	72
2.2.2.1	k -space	72
2.2.2.2	Recursion method	74
2.2.2.3	Internal relaxation	75
2.2.3	Parametrization	76
2.2.4	Results and discussion	78
2.2.4.1	Elastic constant data	78
2.2.4.2	Trends	82
2.2.4.3	Sharp minima	83
2.2.4.4	Moment convergence	85
2.2.4.5	Influence of parameters	86
2.2.4.6	Nearly-filled d -band	87
2.2.4.7	Comparison between fcc and hcp	88
2.2.4.8	Relaxation contribution	89
2.2.5	Conclusions and perspectives	90
2.2.6	Appendix A: Inner elastic constants	91
2.3	Influence du paramètre qR_o sur les constantes élastiques des structures compactes	93
2.3.1	Structure HC	93
2.3.2	Structure CFC	96

2.4	Constantes élastiques des métaux de transition de structure CC	96
2.4.1	Introduction	96
2.4.2	Influence du paramètre qR_o	98
2.4.3	Convergence en fonction des moments de la densité d'états	101
2.5	Conclusion	101
3	Energie de formation de la lacune	105
3.1	Introduction	105
3.2	Calcul de l'énergie de formation de la lacune	108
3.2.1	Ensembles thermodynamiques	108
3.2.2	Energie de formation dérivée de potentiels empiriques	109
3.2.3	Milieu infini et approximation du second moment	111
3.2.4	Calcul autocohérent dans l'approximation des Liaisons Fortes	112
3.2.4.1	Condition de neutralité locale	112
3.2.4.2	Estimation au premier ordre des niveaux atomiques effectifs	113
3.2.4.3	Variation de l'énergie totale due à la modification de l'hamiltonien	114
3.2.4.4	Approximation du second moment	114
3.2.5	Relaxation des voisins de la lacune	115
3.2.5.1	Introduction	115
3.2.5.2	Différence finie	115
3.3	Résultats	116
3.3.1	Energie de formation non relaxée	116
3.3.1.1	Convergence des énergies de formation en fonction des moments	119
3.3.1.2	Condition de neutralité exacte	122
3.3.2	Comparaison avec l'expérience	125
3.3.3	Etude de la relaxation	129
3.3.3.1	Forces	129
3.3.3.2	Relaxation	130
3.3.3.3	Energie de relaxation	135
3.4	Conclusion	135
4	Etude de la structure cubique centrée	139
4.1	Introduction	139
4.2	Transitions de phase de la structure CC	140
4.2.1	Transition de phase CC-CFC	140
4.2.2	Transition de phase CC-HC	142
4.2.3	Conclusion	147

4.3	Autodiffusion dans les métaux de transition CC	147
4.3.1	Formation de la lacune	149
4.3.2	Migration de la lacune	149
4.3.3	Conclusion	152
4.4	Origine des fortes variations	153
4.5	Conclusion	156
A	Fraction continue	165
B	Ecriture analytique de la densité d'états locale	169
B.1	Fraction continue prolongée	169
B.2	Ecriture de $G_n(z)$ sous forme fractionnelle	171
B.3	Densité d'états	172
B.3.1	Densité d'états sur le support borné $]a - 2b, a + 2b[$	173
B.3.2	Densité d'états en dehors du support $]a - 2b, a + 2b[$	173
B.4	Intégration analytique de la densité d'états locale	175
B.4.1	Intégration sur le support borné $]a - 2b, a + 2b[$	175
B.4.2	Intégration en dehors du support $]a - 2b, a + 2b[$	176
C	Prolongement de la densité d'états	177
C.1	Règle de Beer-Pettifor	177
C.2	Etude au second moment	181
C.3	Proposition d'une nouvelle règle	185
C.3.1	Correction empirique de la règle de Beer-Pettifor	185
C.3.2	Nouvelle règle	186
D	Complexité algorithmique de la méthode de récursion	189
D.1	Comportement asymptotique (théorique)	189
D.2	Approche numérique	190
E	Neutralité locale	193
E.1	Ensembles thermodynamiques	193
E.1.1	Ensemble canonique	194
E.1.2	Ensemble grand canonique	195
E.2	Conclusion	196
F	Problème du calcul des forces en perturbation	197
F.1	Formalisme des fonctions de Green	197
F.2	Calcul de la force	198

Introduction

La métallurgie physique s'intéresse à la structure atomique et électronique des métaux et de leurs alliages et à la façon dont ces structures vont déterminer les propriétés. Les métaux réels sont loin du cristal parfait décrit à température nulle. En particulier, les défauts ponctuels jouent un rôle principal dans les phénomènes de diffusion, les défauts linéaires (dislocations) contrôlent la plasticité et les défauts à deux dimensions (surfaces, joints de grain, interfaces) interviennent dans les phénomènes de corrosion et de catalyse. Il est vite apparu indispensable de développer des outils de calculs qui apportent un aspect quantitatif mais aussi de nouveaux éléments pour interpréter les phénomènes complexes mis en jeu dans ces matériaux. Deux types d'approches ont été adoptées pour étudier ces métaux. Certains ont privilégié le point de vue énergétique, d'autres ont directement abordé la dynamique pour étudier par exemple la cinétique des défauts.

Les méthodes *ab initio* privilégient le point de vue énergétique. L'objectif est d'améliorer la résolution des équations de la mécanique quantique. Mais, en raison de la lourdeur de leur mise en oeuvre numérique (temps de calcul, mémoire informatique), la taille des systèmes qui peuvent être étudiés est restreinte à quelques dizaines d'atomes et les calculs sont le plus souvent statiques (position des ions fixée). Ces méthodes ont prouvé leur efficacité pour la caractérisation du cristal parfait [Skr85]. On commence à pouvoir traiter des défauts simples tels que les surfaces ou les lacunes avec relaxation. Des développements récents ont également permis de combiner ce type de calcul aux simulations par la Dynamique Moléculaire [CP88].

Pour pouvoir aborder la dynamique, il est nécessaire d'établir un modèle énergétique adapté au matériau étudié. Nous présentons, dans le cadre de cette approche, l'évolution chronologique des modèles énergétiques utilisés.

La Dynamique Moléculaire a été développée pour modéliser le comportement du matériau à l'échelle atomique. Une des premières applications fut l'étude par Dynamique Moléculaire des effets d'irradiation sur la structure atomique d'un métal [GGMV60]. Ces premières simulations ont été réalisées avec des "potentiels de paires". On les appelle ainsi car la force d'interaction entre deux atomes ne dépend que de la distance qui les sépare et ne tient donc pas compte de l'environnement de la paire. Ces potentiels empiriques¹, qui n'ont aucune

1. On désignera par potentiels empiriques tous les potentiels qui ont une expression analytique en fonction

justification théorique dans le cas des métaux de transition, permettent de dégager certains comportements génériques des matériaux.

Depuis le début des années 80, le souci est de mieux rendre compte de la spécificité de chacun des matériaux à travers le modèle énergétique utilisé. Un retour à la structure électronique a permis de dériver des potentiels à “N-corps” pour les métaux de transition. Par opposition aux “potentiels de paires”, ceux-ci fournissent des forces d’interaction entre atomes qui dépendent de la distance entre ces atomes mais aussi de l’environnement local. La première justification théorique a été donnée à partir de l’approximation des Liaisons Fortes [Duc70]. La paramétrisation du modèle pour les métaux de transition cubiques centrés (CC) [FS84] et pour les métaux de transition cubiques à faces centrées (CFC) [RGL89] a permis de l’introduire dans des simulations de Dynamique Moléculaire. La désignation de potentiels à “N corps” concerne également les potentiels “Embedded Atom Method” qui n’ont pas la même justification théorique [DB84]. Les potentiels à “N-corps” fournissent une description raisonnable des métaux nobles CFC mais sont insuffisants pour l’étude des métaux de transition CC.

Du point de vue de la dynamique, l’enjeu actuel est d’avoir un modèle énergétique qui, par rapport aux potentiels à “N-corps”, fournit une description plus détaillée de la structure électronique des métaux de transition. Des calculs statiques ont montré que l’approximation des Liaisons Fortes est un bon compromis entre les potentiels empiriques et les calculs *ab initio* [Tur84]. En effet, elle extrait l’essentiel de la structure électronique des métaux de transition et n’a pas la lourdeur des calculs *ab initio*. D’autre part ce type de modèle énergétique a été appliqué avec succès à la simulation des semi-conducteurs par Dynamique Moléculaire [WH93]. Ces résultats très prometteurs ont motivé notre choix d’adopter un modèle énergétique pour les métaux de transition fondé sur cette approximation.

Avant de pouvoir combiner ce modèle énergétique à la Dynamique Moléculaire, nous avons développé les points suivants :

- Paramétrisation du modèle.

Nous avons adopté une paramétrisation globale sur une série de transition pour dégager les tendances le long d’une série. Les paramètres sont ajustés sur le module de compressibilité, l’énergie de cohésion et le volume atomique. L’approximation des Liaisons Fortes permet de montrer le rôle principal du remplissage en électrons sur la variation d’une grandeur physique. On comprend alors mieux l’origine de la spécificité de chacun des métaux.

- Test du modèle énergétique

de la position des atomes

L'étude structurale (énergie de cohésion) et l'étude des constantes élastiques (dérivées secondes de l'énergie par rapport au champ de déformation) des métaux de transition CFC, CC et hexagonal compact (HC) nous a permis de tester le modèle sur des propriétés d'équilibre ou proches de l'équilibre (petites déformations élastiques) du cristal. Cette étude a également un intérêt majeur pour un ajustement plus précis des paramètres du modèle. Le calcul des énergies de formation de la lacune dans les métaux de transition CFC, CC et HC, nous a permis de nous éloigner encore des conditions du cristal parfait.

Cette étude a également un intérêt physique intrinsèque puisque ces grandeurs sont associées à des phénomènes physiques importants comme par exemple les transitions de phases displacives (constantes élastiques) et l'autodiffusion (lacune).

- Développement et améliorations de la méthode de récursion.

Toutes les grandeurs étudiées ont été calculées de deux manières différentes : dans l'espace réciproque par diagonalisation de l'hamiltonien et dans l'espace réel avec la méthode de récursion.

La méthode de diagonalisation est très bien adaptée pour calculer les différences d'énergie de cohésion et les constantes élastiques du cristal parfait, en raison du caractère homogène². Dans un milieu périodique, le théorème de Bloch permet de se ramener à la diagonalisation de petites matrices pour obtenir la densité d'états électroniques totale du système. La lacune étant un défaut peu étendu (nécessitant ainsi une supercellule pas trop grande), le calcul d'une énergie de formation par la méthode de diagonalisation, se révèle pertinent.

Nous avons cependant concentré nos efforts sur le développement de la méthode de récursion pour le calcul des énergies structurales, des constantes élastiques et de l'énergie de formation de la lacune. Ceci permet en effet d'une part de "préparer" l'application de la méthode de récursion à la Dynamique Moléculaire et d'autre part d'apprécier les améliorations qu'apporte ce modèle énergétique par rapport aux potentiels empiriques. A terme, la méthode de récursion est plus prometteuse que la méthode de diagonalisation pour les simulations de Dynamique Moléculaire de systèmes contenant un grand nombre d'atomes (quelques centaines à quelques milliers). En effet les simulations s'intéressent à des milieux inhomogènes. La méthode de diagonalisation, idéale pour les systèmes périodiques, est moins appropriée à l'étude des milieux inhomogènes où le théorème de Bloch ne peut être appliqué, d'où la nécessité de diagonaliser la matrice totale.

En revanche la méthode de récursion tire parti de l'aspect local de l'hamiltonien de Liaisons Fortes qui s'exprime sur la base des orbitales atomiques. Ainsi la force qui agit sur un

2. La symétrie de translation est conservée

atome dépend essentiellement de l'environnement local. La méthode de récursion associée à l'approximation des Liaisons Fortes permet de reconstituer de façon progressive l'environnement local d'un atome [HHK72, Hay80]. On comprend mieux alors le lien entre la structure électronique et la structure atomique. Du point de vue formel, cette reconstitution revient à construire moments après moments la densité d'états électroniques locale des atomes. Les potentiels empiriques dérivés de l'approximation des Liaisons Fortes correspondent à une approximation du second moment des densités d'états locales des atomes du système. La méthode de récursion nous fournit une procédure progressive pour améliorer les potentiels classiques en allant moment après moment au-delà de l'approximation du second moment. La représentation adoptée fait apparaître clairement l'apport de chaque moment de la densité d'états sur la grandeur étudiée et nous a ainsi permis de répondre à un certain nombre de questions. L'approximation des Liaisons Fortes représente-t-elle un progrès par rapport à un potentiel empirique à "N-corps"? Y-a-t-il comme pour les stabilités relatives, un moment pertinent à partir duquel les tendances sont bien reproduites?

La comparaison avec un calcul "exact" (par diagonalisation) nous a permis également de mettre en évidence des effets subtils des détails de la densité d'états sur les constantes élastiques.

• Présentation générale

Le manuscrit est organisé en deux parties :

Dans une première partie (chapitre 1), nous introduisons le modèle énergétique adopté pour décrire la cohésion des métaux de transition. Nous exposons ensuite la méthode de récursion pour calculer la densité d'états locale et présentons quelques améliorations techniques apportées à cette méthode (prolongement de la fraction continue). Nous fournissons enfin, dans le cadre de ce modèle, une étude de la stabilité relative des phases HC, CC et CFC.

La seconde partie du manuscrit (chapitres 2, 3 et 4) présente les résultats obtenus par ce modèle sur certaines propriétés importantes du point de vue métallurgique.

Le chapitre 2 est consacré aux constantes élastiques des métaux de transition HC, CFC et CC. Nous comparons les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales et les résultats de calculs *ab initio* existants. Nous étudions également la convergence de ces constantes avec les moments de la densité d'états. Ceci nous a conduit à discuter les écarts avec une approximation du second moment mais aussi avec un calcul exact en diagonalisation.

Le chapitre 3 est réservé à l'étude de l'énergie de formation de la lacune pour les trois structures HC, CFC et CC. De plus, nous avons déterminé la relaxation de l'environnement local autour de la lacune dans la structure CC.

Le chapitre 4 est une synthèse des propriétés précitées pour la structure CC. Nous discutons la corrélation observée entre le pseudo-gap de la densité d'états et ces grandeurs.

Les résultats de ce travail ont été partiellement publiés dans la référence [NW95].

Chapitre 1

Modèle énergétique et calcul de l'énergie totale

1.1 Introduction

Le calcul de l'énergie totale d'un système quantique nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger. La solution exacte de cette équation n'existe pas. La simplification du problème à N-corps des interactions électrons-électrons en une théorie effective à un électron a permis de résoudre l'équation de Schrödinger correspondante. Les hamiltoniens effectifs à un corps que l'on retrouve couramment sont : l'hamiltonien de Hartree-Fock, l'hamiltonien de Kohn-Sham fondé sur l'approximation de la densité locale (LDA) [HK64, KS65] et l'hamiltonien des Liaisons Fortes [AM76]. Ces hamiltoniens décrivent de façon plus ou moins approximée la structure électronique du système.

L'hamiltonien des Liaisons Fortes est associé à la description la plus simplifiée de la structure électronique. La base sur laquelle s'exprime cet hamiltonien se réduit à la base minimale des orbitales atomiques. La principale difficulté de cette méthode réside dans la maîtrise des paramètres empiriques introduits dans le modèle. Cette difficulté explique sans doute le succès pas encore total de cette théorie.

Dans ce chapitre nous exposons la dérivation du modèle énergétique utilisé, la méthode de calcul de l'énergie totale et enfin la méthode d'ajustement des paramètres empiriques introduits dans le modèle. La forme et la dérivation de l'énergie totale est fondée sur le modèle de Liaisons Fortes de Ducastelle [Duc70, Duc91]. Nous nous sommes surtout concentrés sur le développement d'une technique de paramétrisation systématique le long d'une série de transition. Nous avons de plus introduit des améliorations de la méthode de récursion pour le calcul de l'énergie.

1.2 Dérivation de l'énergie totale

Les électrons qui occupent la couche d incomplète des métaux de transition jouent un rôle primordial pour les propriétés physiques de ces matériaux. Quand on parcourt une série de transition de gauche à droite, la variation d'une grandeur physique comme par exemple, la séquence des structures cristallographiques, l'énergie de cohésion, le volume atomique, le module de compressibilité, suit le remplissage progressif de la couche d et est la même pour les trois séries (Tab. 1.1, figs. 1.1,1.2,1.3) [Gsc64]. De plus, il a été montré que la variation de l'énergie de cohésion [Fri69], du volume atomique et du module de compressibilité [Duc70] est de type parabolique en fonction du remplissage en électrons d et est étroitement liée au rôle des électrons d dans la cohésion du solide.

Série $3d$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	◇	◇	⊙	⊙	cub	⊙	◇	□	□
Série $4d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	◇	◇	⊙	⊙	◇	◇	□	□	□
Série $5d$	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	hex	◇	⊙	⊙	◇	◇	□	□	□

TAB. 1.1 - Structures cristallographiques à 0 Kelvin des métaux des trois séries de transition : ◇ désigne la structure HC, ⊙ la structure CC, □ la structure CFC, "hex" la structure décrite par un empilement de plans compacts ABAC et "cub" désigne une structure complexe cubique [Kit76].

Dans les métaux de transition, les électrons d restent assez localisés autour de chaque atome et interagissent peu entre eux. Il est alors justifié d'utiliser l'approximation des Liaisons Fortes qui, pour traiter l'interaction entre les électrons dans le potentiel créé par les atomes, utilise la base des orbitales atomiques.

1.2.1 Approximation des Liaisons Fortes

L'hypothèse de base des Liaisons Fortes posée par Bloch en 1928 [Blo28] consiste à exprimer les fonctions d'ondes propres du système, $\{|n\rangle\}$, par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, $\{|i, \lambda\rangle\}$, situées sur chacune des orbitales λ des sites i . Pour les métaux de transition, il est avantageux de ne sélectionner parmi la base complète des orbitales atomiques, qu'un sous-espace réduit engendré par la base partielle des orbitales atomiques d qui participent principalement à la liaison chimique. Nous supposons que cette base est orthonormée.

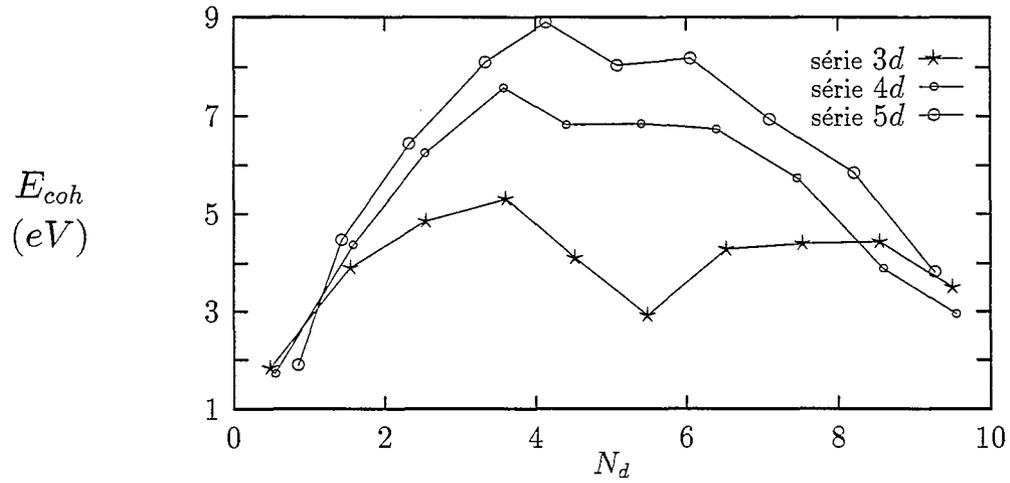


FIG. 1.1 - Variation en fonction du remplissage en électrons d de l'énergie de cohésion des métaux des trois séries de transition [Kit76].

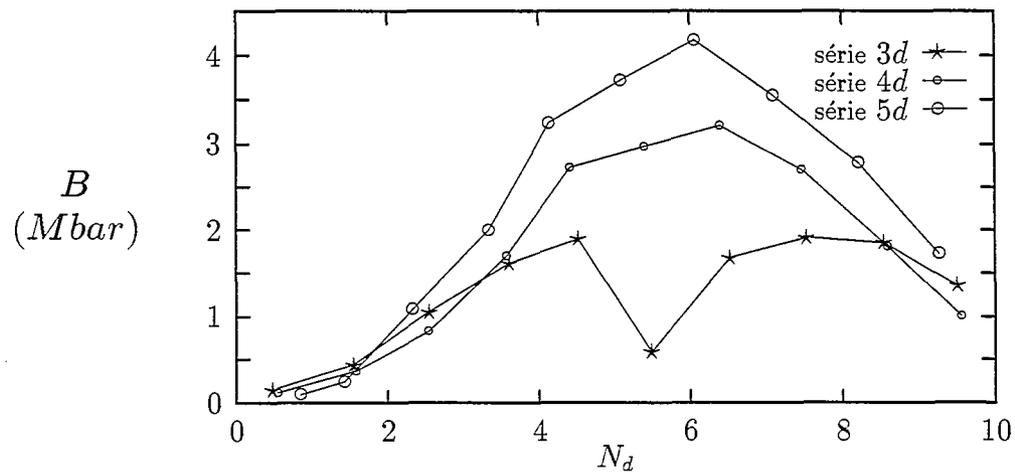


FIG. 1.2 - Variation en fonction du remplissage en électrons d du module de compressibilité des métaux de transition des trois séries. Les valeurs expérimentales sont extraites du Kittel [Kit76] à l'exception de l'élément Mn [Gsc64].

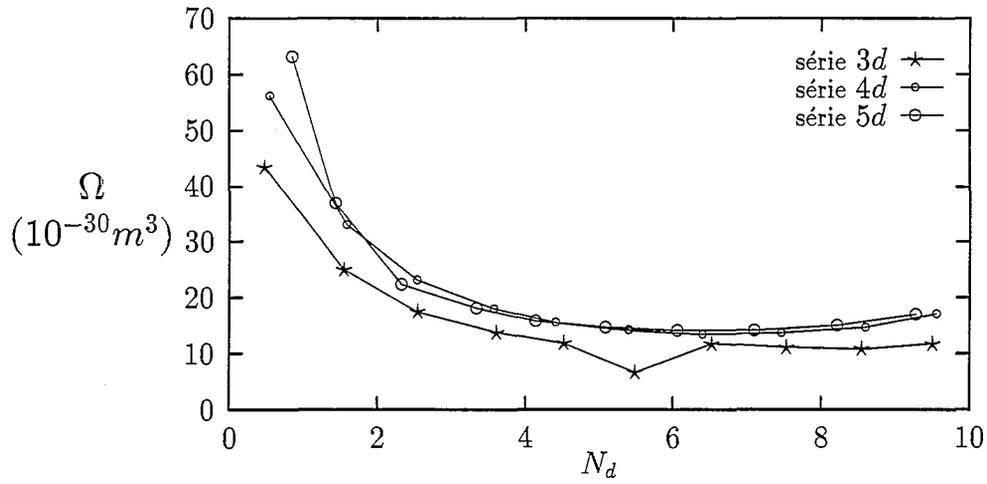


FIG. 1.3 - Volume atomique des métaux des trois séries de transition.

$$|n\rangle = \sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n |i, \lambda\rangle \quad (1.1)$$

1.2.1.1 Hamiltonien de Liaisons Fortes pour les électrons d

Pour présenter l'hamiltonien nous supposons dans un premier temps qu'il n'y a qu'une orbitale par site.

L'hamiltonien H à un électron du système s'écrit :

$$H = T + \sum_i V_i, \quad (1.2)$$

où T désigne l'énergie cinétique électronique et V_i est le potentiel centré sur le site i du cristal.

On isole la partie de l'hamiltonien du système centrée sur le site i :

$$\langle i | T + V_i | i \rangle = \varepsilon_i^{\text{at}} \quad (1.3)$$

avec $\varepsilon_i^{\text{at}}$ égal à l'état propre de l'atome que l'on suppose égal à l'état propre de l'atome isolé [DCL71].

On appelle niveau atomique effectif, le terme diagonal de l'hamiltonien,

$$\langle i|H|i\rangle = \varepsilon_i^{\text{at}} + \alpha \quad (1.4)$$

où α est l'intégrale de champ cristallin que nous négligerons. Cette hypothèse permet d'avoir une description cohérente de la formation du solide à partir des atomes isolés. En effet quand on fait tendre vers l'infini la distance entre les atomes du solide, on retrouve l'énergie propre de l'atome isolé.

La cohésion du cristal est due à l'action du potentiel atomique sur les électrons des autres atomes. Puisque nous négligeons l'intégrale de champ cristallin, seule la partie non-diagonale de l'hamiltonien participe à la cohésion :

$$\langle i|H|j\rangle = \sum_k \langle i|V_k|j\rangle. \quad (1.5)$$

Nous négligeons les intégrales à trois centres ($k \neq i \neq j$) et ne considérons que les intégrales à deux centres appelées aussi intégrales de saut :

$$\beta_{i,j} = \langle i|V_j|j\rangle = \langle i|V_i|j\rangle. \quad (1.6)$$

• Dégénérescence des orbitales d

Dans la façon d'écrire l'hamiltonien nous avons implicitement supposé qu'il n'y avait qu'une seule orbitale atomique par atome i , $|i\rangle$. Or les orbitales d sont dégénérées cinq fois et les parties angulaires de ces cinq fonctions d'ondes, $|i, \lambda\rangle$ avec $\lambda = 1, 5$, ont pour symétrie respective, $xy, yz, zx, \frac{x^2-y^2}{2}$, et $\frac{3z^2-r^2}{2\sqrt{3}}$. Quant au recouvrement de ces orbitales dû à l'action du potentiel atomique, il y a trois intégrales de sauts indépendantes que l'on nomme d'après Slater et Koster [SK54]: $dd\sigma$, $dd\pi$ et $dd\delta$.

La projection des trois intégrales de sauts est présentée de façon schématique sur la figure (1.4), pour les cas où l'axe (Oz) passe par les atomes i et j .

Suivant Ducastelle, nous avons adopté la même loi phénoménologique de décroissance en fonction de la distance pour les trois intégrales de saut [Duc70]:

$$dd\sigma = dd\sigma_o \times \exp\{-qr_{ij}\} \quad (1.7)$$

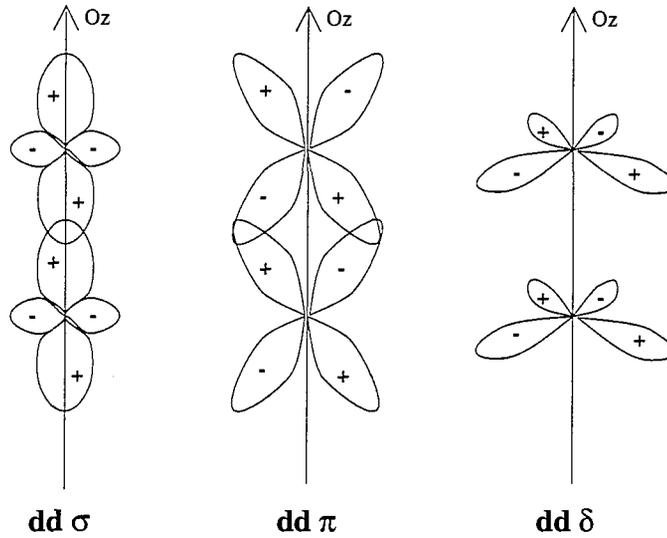


FIG. 1.4 - Symétries des 3 intégrales de saut $dd\sigma$, $dd\pi$ et $dd\delta$.

$$dd\pi = dd\pi_o \times \exp\{-qr_{ij}\}$$

$$dd\delta = dd\delta_o \times \exp\{-qr_{ij}\}$$

q , $dd\sigma_o$, $dd\pi_o$ et $dd\delta_o$ sont des paramètres que l'on déterminera par la suite.

Le recouvrement des orbitales d avec le potentiel atomique entre deux atomes i et j est représenté par la matrice $(\beta_{i,j})_{\alpha,\beta}$ de dimension 5×5 . Si on choisit pour repère (O, x, y, z) avec Oz colinéaire à l'axe qui passe par les atomes i et j , alors $(\beta_{i,j})_{\alpha,\beta}$ est une matrice diagonale dans la base $\{|i, \lambda\rangle, \lambda = 1, 5\}$:

$$\beta_{i,j} = \begin{pmatrix} dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

L'écriture complète de l'hamiltonien sur la base des orbitales atomiques indexées par l'indice d'orbitale est donnée par :

$$H = \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha, \alpha'}} |i, \alpha\rangle \beta_{i\alpha, j\alpha'} \langle j, \alpha'| + \sum_{\alpha} |i, \alpha\rangle \varepsilon_{i\alpha} \langle i\alpha| \quad (1.9)$$

1.2.1.2 Densité d'états électroniques

De l'hamiltonien de Liaisons Fortes, nous déduisons la densité d'états électroniques qui est définie comme le nombre d'états par unité d'énergie et par atome. La densité d'états peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger soit dans l'espace réel, soit dans l'espace réciproque pour un cristal périodique.

Quand le cristal est périodique, on peut appliquer le théorème de Bloch et diagonaliser de petites matrices dans l'espace réciproque.

Nous développerons surtout la méthode de récursion qui peut s'appliquer à des systèmes périodiques mais aussi à des systèmes inhomogènes. Cette approche dans "l'espace réel" exploite la physique contenue dans l'approximation des Liaisons Fortes en traitant localement la structure électronique. Cette méthode permet d'estimer l'effet du solide sur une région, i.e. les densités d'états locales autour de chacun des atomes. La densité d'états totale est alors obtenue en sommant les densités d'états locales associées à chacun des atomes du système.

1.2.2 Energie totale

• Energie de bande

L'énergie de bande totale du système est obtenue à partir de la densité d'états électroniques totale, n :

$$E_b = \int_{-\infty}^{+E_f} E n(E) dE - N_d \varepsilon_{at} \quad (1.10)$$

L'énergie de bande mesure la cohésion du solide par rapport à l'état des atomes isolés, on a donc retranché l'énergie atomique associée aux électrons d de l'atome isolé :

$$E_{at} = N_d \varepsilon_{at}, \quad (1.11)$$

où N_d est le nombre d'électrons d total du système rapporté au nombre d'atomes et ε_{at} est le niveau atomique de l'atome isolé.

Les intégrales sont calculées jusqu'au niveau de Fermi, E_f , qui est défini par le nombre d'électrons d , N_d :

$$\int_{-\infty}^{+E_f} n(E) dE = N_d,$$

la densité d'états totale étant normalisée à 10,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(E) dE = 10.$$

La définition de l'énergie de bande, donnée pour une température nulle, peut être étendue au cas d'une température finie en rajoutant la distribution de Fermi dans chacune des intégrales.

- **Energie répulsive**

Ce terme répulsif rajouté à posteriori comprend toutes les interactions qui n'ont pas été prises en compte dans la partie bande telles que : le terme d'échange et corrélation, le double comptage des interactions électrons-électrons et les interactions noyaux-noyaux. Pour donner, de façon empirique, une forme globale à cet ensemble d'interactions, on s'appuie sur le fait que les atomes ne s'interpénètrent pas. Aux très courtes distances, l'énergie d'interaction entre les atomes est répulsive et cette énergie décroît rapidement avec la distance. Le choix le plus simple consiste à la prendre sous forme d'interactions de paires, avec une décroissance exponentielle [Duc70]. Ce type d'interaction est dit de Born-Mayer. L'énergie répulsive attribuée à l'atome i et due aux N_v voisins j de i est :

$$E_{r_i} = A \sum_{j=1}^{N_v} \exp\{-p \times r_{ij}\}, \quad (1.12)$$

où r_{ij} désigne la distance interatomique entre l'atome i et son voisin j . A et p sont des paramètres que l'on ajuste à partir des données expérimentales du cristal.

- **Energie totale**

Finalement, l'énergie de cohésion totale du système s'écrit :

$$- E_{\text{coh}} = E_b + \sum_i^N E_{r_i} \quad (1.13)$$

1.2.3 Modèle énergétique phénoménologique ?

- Modèles énergétiques dérivés de l'approximation des Liaisons Fortes

L'approximation des Liaisons Fortes permet de traiter de façon simplifiée la structure électronique des métaux de transition, mais aussi des semi-conducteurs et des terres rares. Cette théorie simplifiée fournit des structures de bande tout à fait proches des résultats obtenus à partir des premiers principes [Pap86]. Ces succès ont permis d'envisager l'établissement de modèles énergétiques dérivés de l'approximation des Liaisons Fortes. Une partie répulsive a été ajoutée de façon empirique pour garantir que les atomes ne s'interpénètrent pas. Ce

modèle de l'énergie totale a montré qu'il pouvait reproduire de nombreux comportements des métaux de transition, des semi-conducteurs et des terres rares, même en présence de défauts tels que les surfaces, les défauts ponctuels et les dislocations.

- Méthodes *ab initio*

En parallèle, des méthodes à partir des “premiers principes” se sont développées. En particulier pour les solides, la théorie de Kohn et Sham a permis entre autres de calculer les énergies de cohésion des éléments de tout le tableau périodique [Skr85] et très récemment les constantes élastiques des métaux de transition de structure cubique [WESB92]. Cependant la lourdeur des calculs limite l'application de ces techniques premiers principes. Ces techniques sont encore impuissantes à décrire des systèmes avec peu de symétrie comme les solides en présence de défauts. C'est pourquoi plusieurs tentatives ont été entreprises pour simplifier les “théories premiers principes” afin d'obtenir un formalisme identique à l'approximation des Liaisons Fortes et du même coup justifier *a posteriori* l'approximation des Liaisons Fortes.

- Justifications de l'hamiltonien des Liaisons Fortes à partir des premiers principes

Les deux principales interprétations de l'approximation des Liaisons Fortes sont fondées sur la théorie de Kohn et Sham. L'hamiltonien de Kohn et Sham résulte de la théorie de la fonctionnelle de densité [HK64] et de l'approximation de la densité locale [KS65]. Ce modèle simplifie le problème à N corps des électrons à un hamiltonien à un électron et approxime les effets d'échange et corrélation. Les termes de l'hamiltonien dépendent de la densité d'états et une procédure itérative autocohérente permet de définir la densité d'états électronique, solution de l'équation de Schrödinger.

(1) LMTO

Cette approche ne permet de justifier que la partie électronique d'un modèle énergétique fondé sur l'approximation des Liaisons Fortes.

La méthode LMTO (Linearised Muffin Tin Orbital) [And75, Skr84] est une simplification de la méthode KKR ((Korringa, Kohn et Rostoker) [Kor47, KR54], qui elle-même est une simplification de la théorie LDA. La méthode KKR permet de traiter de façon séparée la structure cristallographique et le potentiel. Andersen et Jepsen, à partir de la méthode LMTO et en ne travaillant que sur la partie dépendant du potentiel ont pu isoler des quantités ayant un sens physique simple et paramétriser le potentiel en fonction de ces quantités [AJ77]. Les "Muffin Tin Orbitals" potentiels à longue portée sont écrantés et transformés analytiquement en une "base Liaisons Fortes" [AJ84, AJG85]. Les paramètres de l'hamiltonien Liaisons Fortes sont alors calculés à partir de l'hamiltonien de Kohn et Sham traité avec la technique LMTO [AJG85]. Cette dérivation a été appliquée avec succès pour le calcul de densités d'états dans les amorphes.

(2) Théorie de Harris et Foulkes

Cette théorie tente de dériver la partie attractive et la partie répulsive d'un modèle énergétique fondé sur l'approximation des Liaisons Fortes.

Harris [Har85] propose un autre type de simplification de la théorie de Kohn et Sham pour calculer l'énergie de couplage de deux entités interagissant faiblement. L'approximation consiste à supposer que la densité d'états totale est égale à la somme des densités d'états des différentes entités et à négliger la correction sur l'énergie. D'après le principe variationnel, l'erreur faite sur le calcul de l'énergie est du second ordre par rapport à l'erreur faite sur la densité d'états. Foulkes [Fou87] découvre le même type de fonctionnelle en recherchant un lien entre la théorie premier principe de Kohn et Sham et l'approximation des Liaisons Fortes. Foulkes et Haydock [FH89] et Sutton *et al.* [SFPO88] ont repris cette approche pour dériver l'hamiltonien de Liaisons Fortes de l'hamiltonien de Kohn et Sham en décomposant la densité d'états totale sur les orbitales atomiques.

La justification de la partie répulsive des modèles énergétiques de Liaisons Fortes, comme par exemple le terme de Born Mayer du modèle de Ducastelle [Duc70], est beaucoup moins évidente. Foulkes et Haydock proposent de regrouper dans la partie répulsive le double comptage du potentiel d'Hartree, la partie échange et corrélation et l'interaction entre les noyaux. Ils suggèrent ensuite que tous ces termes sont du type "potentiel de paires". Le calcul du module de compressibilité et du paramètre de maille d'un cristal de germanium [FH89] et la détermination des constantes élastiques de certains métaux de transition [SP94], justifiés par la théorie de Harris et Foulkes, n'ont malheureusement pas été très concluants.

En conclusion, ces deux principales approches ont permis de justifier en partie l'approximation des Liaisons Fortes à partir de la théorie à un électron de Kohn et Sham. L'interprétation de l'hamiltonien de Liaisons Fortes donne déjà des résultats intéressants mais la dérivation de la partie répulsive reste encore obscure. Par ailleurs Wang et son équipe ont remarqué qu'une partie répulsive avec un caractère à "N-corps" était plus appropriée pour simuler les semi-conducteurs [WH93].

En attendant qu'une théorie "Liaisons Fortes premiers principes" de l'énergie totale soit achevée, nous avons choisi de prendre dans un premier temps une partie répulsive de paires et de considérer les paramètres introduits dans le modèle comme des paramètres empiriques que l'on ajustera sur des valeurs expérimentales.

1.3 Méthode de récursion

Nous présentons ci-dessous la technique que nous avons choisie pour calculer la densité d'états à partir de l'hamiltonien de Liaisons Fortes présenté dans le chapitre précédent.

Haydock, Heine et Kelly ont introduit la méthode de récursion en physique du solide en 1972 [HHK72, Hay80]. Cette technique de calcul de la densité d'états est inspirée de l'algorithme de tridiagonalisation d'une matrice proposé par Lanczos en 1950 [Lan50].

1.3.1 Enjeu de la méthode

Trois raisons principales nous ont poussées à appliquer la méthode de récursion pour calculer la densité d'états électronique du système.

- (i) Comparaison directe avec les potentiels à N corps

La récursion est une méthode approximée qui permet de construire progressivement la densité d'états locale autour d'un atome i à partir des ses premiers moments. Un potentiel à N corps couramment utilisé dans les simulations tel que le potentiel RGL [RGL89] correspond au premier degré d'approximation de la méthode de récursion et reproduit de façon exacte le second moment de la densité d'états locale autour de chaque atome. La méthode de récursion fournit une procédure pour améliorer les potentiels classiques en allant moment après moment au-delà de l'approximation du second moment. Une étude systématique de l'influence du nombre de moments exacts sur les grandeurs physiques calculées (énergies, constantes élastiques) permet de juger de l'apport d'un modèle énergétique à un ordre plus élevé que le second moment de la densité d'états.

- (ii) Aspect local de la méthode de récursion

Cette méthode permet de plus, de travailler dans l'espace réel. L'approximation des Liaisons Fortes combinée à la méthode de récursion fournit naturellement le lien avec la description au niveau atomique du cristal grâce à la représentation des moments de la densité d'états locale par des chemins géométriques reliant les atomes dans le cristal réel (cf chap. 1.3.2.2). Cette technique de calcul dans l'espace réel est particulièrement bien adaptée à la simulation d'un milieu très inhomogène, comme par exemple un amorphe ou un solide avec des défauts (lacunes, interstitiels, dislocations, précipités...). L'aspect local de la méthode de récursion permet de focaliser l'étude sur le défaut et de déterminer la portée de ce défaut dans le cristal. De même le calcul des forces sur chacun des atomes avec la méthode de récursion a une portée limitée dans le cristal.

– (iii) Application de la méthode de récursion à la simulation

A chaque pas de simulation de Dynamique Moléculaire, il est nécessaire de connaître la force qui s'applique sur chacun des atomes du système. Le temps de calcul des forces est décisif pour estimer la faisabilité d'une simulation.

La technique la plus directe pour obtenir l'ensemble des forces du système est de diagonaliser l'hamiltonien (cf annexe F, mais cette méthode devient vite impraticable pour des simulations sur de gros systèmes (de quelques milliers d'atomes). Ceci est dû aux algorithmes de diagonalisation dont le nombre d'opérations est proportionnel en général au cube du nombre d'atomes du système ou au mieux, à $N_{\text{at}}^2 \ln(N_{\text{at}})$.

$$N_{\text{operations}} = K \times N_{\text{at}}^3 \quad (1.14)$$

En revanche, le fait de travailler sur les densités locales avec la méthode de récursion réduit la complexité du calcul des forces. Le nombre d'opérations est cette fois proportionnel au nombre d'atomes.

De plus, le degré d'approximation de la méthode, donné par le nombre de moments de la densité d'états locale considérés, permet de moduler aussi le nombre d'opérations (Annexe D). Un compromis doit être trouvé entre le nombre de moments (n) de la densité d'états nécessaires pour reproduire correctement les propriétés physique étudiées et le temps de calcul de la simulation. Le comportement asymptotique est en n^4 mais en pratique, pour des nombres de moments faibles (μ_2 à μ_{38}), le nombre d'opérations est proportionnel à $n^{3.5}$. Le nombre d'opérations suit donc la loi :

$$N_{\text{operations}} \simeq K' \times (n)^{3.5} \times N_{\text{at}} \quad (1.15)$$

1.3.2 Densité d'états locale

1.3.2.1 Densité d'états totale et locale

- Densité d'états totale

Pour obtenir les fonctions propres $|n\rangle$ et les énergies propres E_n du système, il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1.16)$$

Le nombre d'états propres est égal au produit du nombre d'atomes par le nombre d'orbitales par atome.

Il en découle l'écriture de la densité d'états électroniques totale :

$$n(E) = \frac{2}{N_{\text{at}}} \sum_n \delta(E - E_n) \quad (1.17)$$

La normalisation de la densité d'états totale garantie par le préfacteur, où N_{at} est le nombre d'atomes et 2 le facteur de la dégénérescence de spin, fixe à 10 le nombre total d'électrons. Dans la limite d'un système infini, les densités d'états deviennent continues et le signe somme est remplacé par une intégrale.

Pour les structures périodiques, il est plus logique de travailler dans l'espace réciproque et d'appliquer le théorème de Bloch. On obtient les relations de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$ dans toute la zone de Brillouin du cristal. A partir d'un échantillonnage discret des points \vec{k} , dans la zone de Brillouin, on peut améliorer la convergence de la somme en utilisant une méthode d'interpolation linéaire (méthode des tétraèdres) [RF75].

- Densité d'états locale

Pour calculer la densité d'états du système, la méthode de récursion s'affranchit du calcul des énergies propres du système. On utilise une écriture de la densité d'états totale plus formelle, qui n'utilise pas explicitement la base des fonctions propres :

$$n(E) = \frac{2}{N_{\text{at}}} \text{Tr}\{\delta(E - H)\}. \quad (1.18)$$

La méthode de récursion permet de calculer de façon approximée la projection de cette densité d'états sur chacune des orbitales atomiques du système. La projection de la densité d'états totale sur l'orbitale atomique i , est appelée densité d'états locale de l'atome i , n_i . Pour le cas de plusieurs orbitales par site atomique i , nous introduisons la notion de densité d'états locale partielle pour l'orbitale λ , $n_{i,\lambda}$:

$$n_{i,\lambda}(E) = 10 \langle i, \lambda | \delta(E - H) | i, \lambda \rangle \quad (1.19)$$

Et la densité d'états locale, n_i , s'écrit :

$$n_i(E) = \frac{1}{5} \sum_{\lambda=1}^5 n_{i,\lambda}(E) \quad (1.20)$$

Nous précisons qu'avec la normalisation introduite, la densité d'états totale est liée aux densités d'états locales par la relation :

$$n(E) = \frac{1}{N_{\text{at}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} n_i(E) \quad (1.21)$$

Le concept de densité locale des états a été introduit pour la première fois par Friedel en 1954 [Fri54].

1.3.2.2 Moments de la densité d'états locale

Le lien entre le calcul de structure électronique et l'espace réel se fait par l'intermédiaire des moments de la densité d'états locale.

On définit le moment d'ordre p de la densité d'états locale, n_i , centrée sur le site i par :

$$\mu_p^{(i)} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n_i(E) dE. \quad (1.22)$$

Pour le cas de plusieurs orbitales par site i , on définit le moment associé à l'orbitale λ par,

$$\mu_p^{(i,\lambda)} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n_{i,\lambda}(E) dE. \quad (1.23)$$

D'où,

$$\mu_p^{(i)} = \frac{1}{5} \sum_{\lambda=1}^5 \mu_p^{(i,\lambda)}$$

Les premiers moments définissent l'allure globale de la densité d'états. Le moment d'ordre 0 donne la normalisation de la densité d'états, le moment d'ordre 1 (appelé abusivement premier moment) donne le centrage de la densité d'états, le second moment la largeur quadratique, le troisième moment l'asymétrie, le quatrième moment l'étalement ... (fig.1.5,1.6,1.7). La densité d'états locale est décrite touche par touche et de façon de plus en plus détaillée par l'ajout de moments d'ordre de plus en plus élevé.

On utilise un autre formalisme pour mettre en évidence l'action locale de l'hamiltonien H sur les orbitales atomiques :

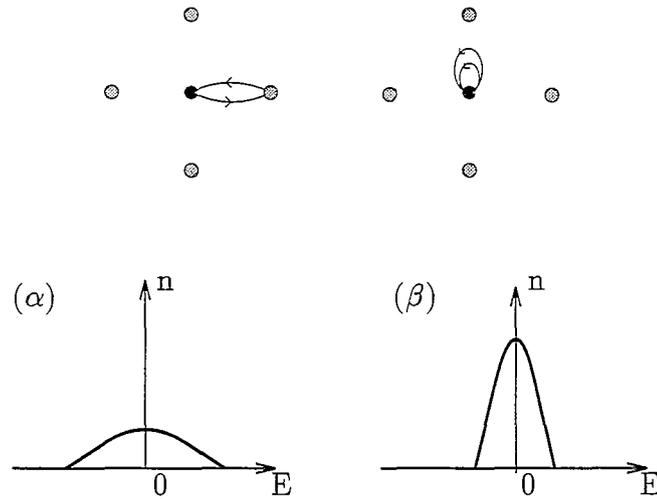


FIG. 1.5 - Représentation schématique, (a) des types de chemins qui décrivent le moment d'ordre 2 de la densité d'états locale $n_i(E)$ dans un réseau carré, l'atome i étant l'atome central en noir, (b) de deux densités d'états locale qui ont les mêmes moments d'ordre 0 et d'ordre 1 et des seconds moments différents ($\mu_2(\alpha) > \mu_2(\beta)$).

$$\mu_p = 2 \sum_{\lambda=1}^5 \langle i, \lambda | H^p | i, \lambda \rangle \quad (1.24)$$

qui peut s'écrire encore, en utilisant p fois le théorème de fermeture,

$$\mu_p = 2 \sum_{\lambda} \sum_{\substack{j,k,\dots,l \\ \gamma,\delta,\dots,\mu}} \langle i, \lambda | H | j, \gamma \rangle \langle j, \gamma | H | k, \delta \rangle \cdots \langle l, \mu | H | i, \lambda \rangle \quad (1.25)$$

Formellement, le moment d'ordre p de la densité d'états locale correspond à une somme de toutes les chaînes fermées de p sauts à partir de l'atome i . Les sauts correspondent aux niveaux atomiques (termes diagonaux de l'hamiltonien) ou aux intégrales de sauts qui sont liées à la probabilité pour un électron de sauter d'un atome à l'autre et ont une portée finie. Finalement, développer la densité d'états locale en fonction de ses moments revient à explorer des environnements géométriques de plus en plus éloignés de l'atome central i . Les chemins permettant de déterminer le moment μ_p d'un site i s'étendent sur un amas d'atomes de taille finie. Le calcul des moments d'ordres de plus en plus élevés requiert la connaissance d'amas de plus en plus grands autour du site i .

Nous illustrons sur les figures (1.5,1.6,1.7) la description dans l'espace réel des types de chemins impliqués dans le calcul des moments d'ordre 2, d'ordre 3 et d'ordre 4 autour d'un site i , pour des intégrales de sauts non nulles aux premiers voisins, pour un réseau carré.

Ainsi, l'allure globale de la densité d'états locale, n_i décrite par des moments d'ordre peu élevé est due à l'interaction des atomes proches de l'atome i , alors que les détails de la densité d'états locale révélés par les moments d'ordre élevés sont fixés par un grand nombre d'atomes i . e. y compris par les atomes éloignés de l'atome central.

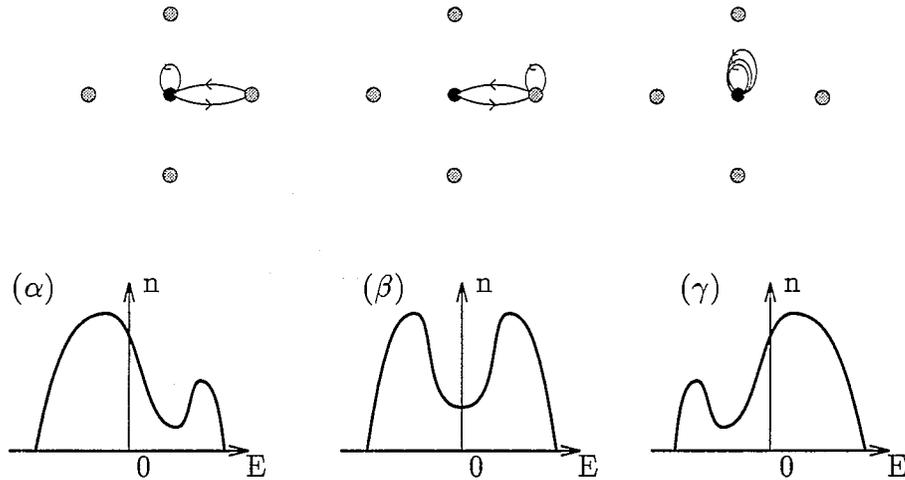


FIG. 1.6 - Représentation schématique, (a) des types de chemins qui décrivent le moment d'ordre 3 de la densité d'états locale $n_i(E)$ dans un réseau carré, l'atome i étant l'atome central en noir, (b) de trois densités d'états locale qui ont les mêmes moments d'ordre 0 et d'ordre 2 et des troisièmes moments différents ($\mu_3(\alpha) < 0$, $\mu_3(\beta) = 0$, $\mu_3(\gamma) > 0$).

1.3.3 Technique de récursion

1.3.3.1 Fonctions de Green

• L'idée physique est d'avoir une méthode approximée qui permette de construire de façon progressive la densité d'états locale, moment après moment [Thi72, Gas75].

On peut exprimer la densité d'états locale directement en fonction de ses moments en utilisant la fonction caractéristique des moments,

$$f(t) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{(-it)^p}{p!} \mu_p \quad (1.26)$$

La densité d'états locale est alors égale à la transformée de Fourier :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} f(t) dt \quad (1.27)$$

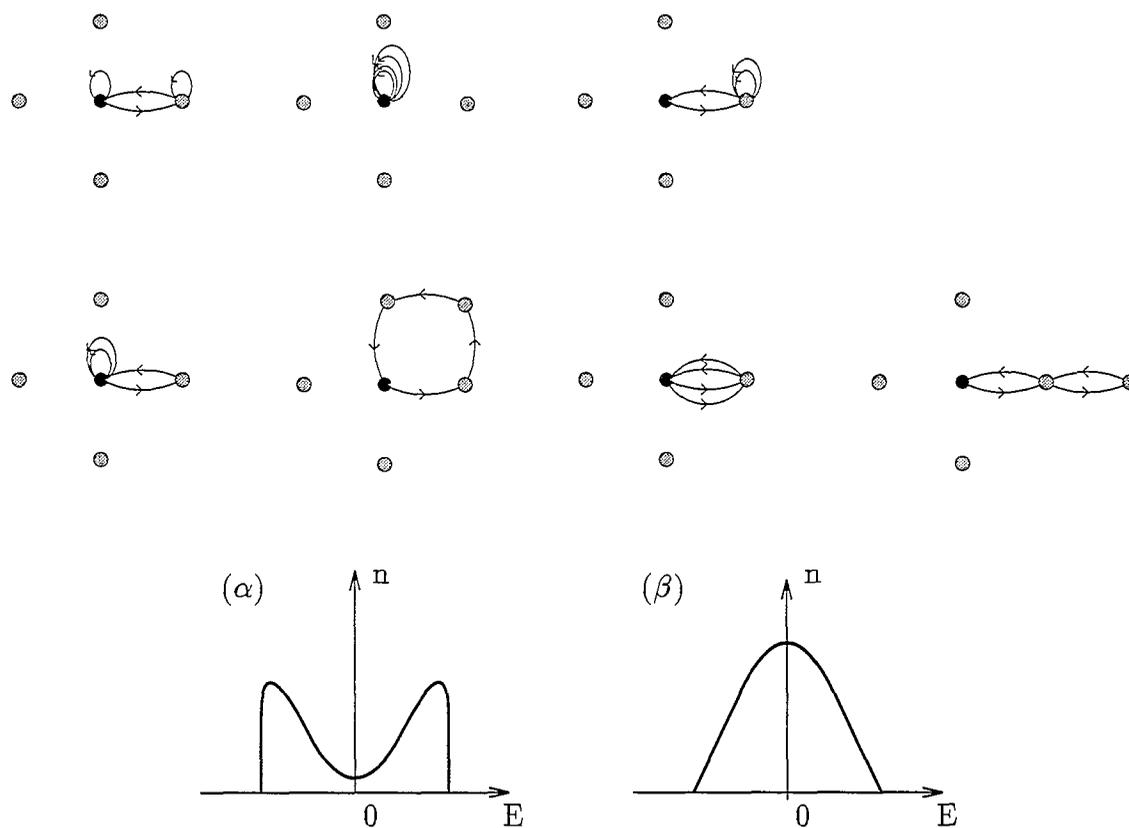


FIG. 1.7 - Représentation schématique, (a) des types de chemins qui décrivent le moment d'ordre 4 de la densité d'états locale $n_i(E)$ dans un réseau carré, l'atome i étant l'atome central en noir, (b) de deux densités d'états locale qui ont les mêmes moments d'ordre 0, 1, 2 et 3 et des quatrièmes moments différents ($\mu_4(\alpha) < \mu_4(\beta)$).

Pour un système physique quelconque, on ne peut calculer qu'un nombre fini de moment et la relation (1.27) ne permet pas d'aboutir à une méthode opérationnelle pour le calcul approximé de la densité d'états.

• L'idée mathématique est alors de s'affranchir des distributions de Dirac, "δ", de la densité d'états en travaillant dans le plan complexe avec des fonctions de Green.

Une fonction "δ" peut s'écrire comme une limite :

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{-\text{Im}}{\pi} \frac{1}{x + i\varepsilon} \quad (1.28)$$

Nous introduisons la fonction de Green, appelée aussi Résolvante, définie par :

$$G(z) = (zI - H)^{-1} \quad (1.29)$$

Donc d'après la définition de la densité d'états électroniques (Eq.1.19),

$$n(E) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{-\text{Im}}{\pi} G(E + i\mu) \quad (1.30)$$

Nous pouvons facilement exprimer cette fonction de Green en fonction des moments de la densité d'états :

$$G(z) = \sum_{p=0}^{+\infty} \mu_p z^{-(p+1)} \quad (1.31)$$

Mais un développement plus astucieux de cette fonction de Green [Sti94, Sti95] appelée fraction continue de Jacobi permet d'obtenir une bien meilleure convergence du calcul.

1.3.3.2 Fraction continue

La projection de la fonction de Green sur une orbitale atomique $|i, \lambda\rangle$, peut être écrite sous forme de fraction continue. Pour un hamiltonien H_n de dimension $n + 1$ d'un système fini, la forme de cette fraction est

$$\langle i, \lambda | G(z) | i, \lambda \rangle = F_n(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{\ddots \ddots \ddots \frac{b_n^2}{z - a_{n+1}}}}} , \quad (1.32)$$

Cette fraction continue, F_n , est établie par récurrence à partir de l'écriture tridiagonale de l'hamiltonien H_n dans une nouvelle base ($|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle \dots |n\rangle, |n+1\rangle$)

$$H_n = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & & & & & \vdots \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & & & & \vdots \\ \vdots & 0 & b_3 & a_4 & b_4 & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & & \ddots & & & 0 \\ \vdots & & & & & & b_{n-1} & a_n & b_n \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & b_n & a_{n+1} \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

L'orbitale $|i, \lambda\rangle$ fixe le premier pas de récurrence :

$$|1\rangle = |i, \lambda\rangle$$

On pose $b_0 = 1$ et on a $a_0 = 0$.

Ensuite, la contrainte de tridiagonalisation permet de définir à chaque pas de récurrence L , les coefficients de récursion (a_{L+1}, b_L) et le vecteur de base $|L\rangle$ (voir Annexe A).

L'écriture tridiagonale de l'hamiltonien H_n met en évidence le lien direct entre les moments de la densité d'états locale et les coefficients de récursion (a_L, b_{L-1}). L'hamiltonien H_n dans la nouvelle base ($|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle \dots |n+1\rangle$) représente les interactions entre les particules plus proches voisines d'une chaîne fictive (fig.1.8). On retrouve le concept physique d'environnement local car chaque orbitale sur la chaîne représente une partie de l'environnement de l'orbitale initiale $|1\rangle$, et plus cette orbitale est éloignée sur la chaîne, plus l'environnement est distant de l'orbitale initiale dans l'espace réel. Les coefficients de récursion spécifient l'effet de cet environnement sur l'orbitale initiale.

Le moment d'ordre p de la densité d'états locale associée à l'orbitale $|i, \lambda\rangle$ est défini par :

$$\mu_p^{i,\lambda} = 10 \langle i, \lambda | H^p | i, \lambda \rangle = 10 \langle 1 | H^p | 1 \rangle$$

On développe les moments sur la nouvelle base ($|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle \dots |n+1\rangle$) et on exprime les moments de la densité d'états locale en fonction des coefficients de récursion :

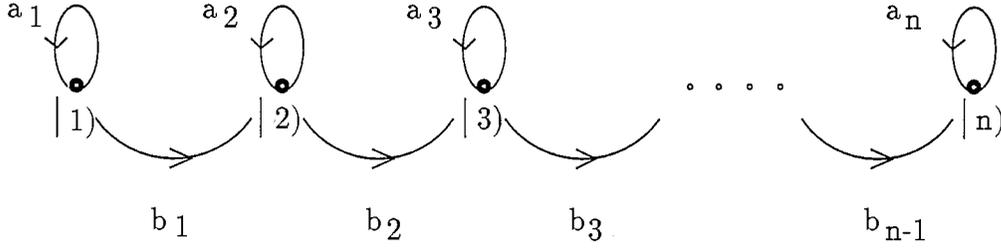


FIG. 1.8 - Une représentation schématique du modèle de chaîne comprenant les états $\{|n\rangle\}$ et les coefficients de récursion (a_n, b_n) .

$$\begin{aligned}
 \mu_1 &= a_1 \\
 \mu_2 &= a_1^2 + b_1^2 \\
 \mu_3 &= a_1^3 + a_1 b_1^2 + a_2 b_1^2 \\
 \mu_4 &= a_1^4 + a_1^2 b_1^2 + a_2^2 b_1^2 + b_1^2 b_2^2
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

Ainsi la technique de récursion permet de définir progressivement les moments de la densité d'états en décrivant les interactions entre les atomes d'un amas de plus en plus grand autour du site central i . La notion d'étendue spatiale de la méthode se remarque déjà sur la technique de calcul de la nouvelle base de récursion, où, à chaque étage de récursion, on fait agir l'hamiltonien sur les orbitales de l'amas d'atomes correspondant à l'étage de récursion précédent.

• Fraction continue moyenne

Chaque orbitale $|i, \lambda\rangle$ est associée à une fraction continue et on désigne les coefficients de récursion de cette fraction continue par $(a_L^{i,\lambda}, b_L^{i,\lambda})$. Les coefficients de récursion $(a_L^{i,\lambda}, b_L^{i,\lambda})$ ne sont pas additifs, i.e., les coefficients de récursion "moyens" (a_L^i, b_L^i) du site i ne sont pas égaux à la somme des coefficients $(a_L^{i,\lambda}, b_L^{i,\lambda})$:

$$\begin{aligned}
 a_L^i &\neq \frac{1}{5} \sum_{\lambda=1}^5 a_L^{i,\lambda} \\
 b_L^i &\neq \frac{1}{5} \sum_{\lambda=1}^5 b_L^{i,\lambda}
 \end{aligned}$$

En revanche les moments sont additifs (le préfacteur étant dû à la normalisation),

$$\mu_p^i = \frac{1}{5} \sum_{\lambda=1}^5 \mu_p^{i,\lambda}$$

Le caractère additif des moments permet de définir les coefficients de récursion de la fraction continue “moyenne” associée à l’orbitale moyenne $|i\rangle$,

$$|i\rangle = \frac{1}{5} \sum_{\lambda=1}^5 |i, \lambda\rangle$$

Les coefficients de récursion de la fraction continue moyenne sont déduits des coefficients des fractions par orbitales. En pratique, les coefficients de récursion sont calculés, puis les moments par orbitale sont déduits de la relation 1.34; les moments sont ensuite sommés pour obtenir les moments moyens associés à l’orbitale $|i\rangle$ et enfin, le passage inverse [Tur84] (moments \rightarrow coefficients de récursion) permet d’aboutir à la fraction continue moyenne associée à la densité d’états locale n_i .

1.3.4 Simulation d’un amas infini pour rendre compte d’un solide

1.3.4.1 Convergence des coefficients de récursion

Pour simuler un solide, il faudrait calculer la série infinie des coefficients de récursion. Mais nous utilisons le fait que les coefficients de récursion (a_L, b_L) convergent assez rapidement avec le nombre d’étages L (fig.1.9). La convergence des coefficients est illustrée par le calcul de (a_L, b_L) pour la structure CFC. Les coefficients de récursion associés à une densité d’états définie sur un support connexe, $[E_{\text{inf}}, E_{\text{sup}}]$ convergent vers les limites, (a, b) , reliées au support de bande [Sze39]:

$$a = \frac{E_{\text{sup}} + E_{\text{inf}}}{2}$$

$$b = \frac{E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}}}{4}$$

En revanche dans le cas non connexe (gap), une étude détaillée du comportement asymptotique des coefficients de récursion, réalisée par Turchi, Ducastelle et Trégliia [TDT82], montre que la série (a_L, b_L) ne converge pas mais oscille périodiquement autour d’une valeur.

1.3.4.2 Prolongement de la fraction continue

L’intérêt de la méthode de récursion est d’utiliser la bonne convergence des coefficients de récursion pour n’en calculer qu’un nombre fini n (qui correspond à la description d’un amas d’atomes de taille finie).

Plusieurs approches ont été proposées pour approximer les effets des moments non calculés sur la fraction continue ([GPF88]). Nous avons opté pour la terminaison de type “racine carrée” [HHK75a] pour approximer le prolongement de la fraction continue à partir de l’étage

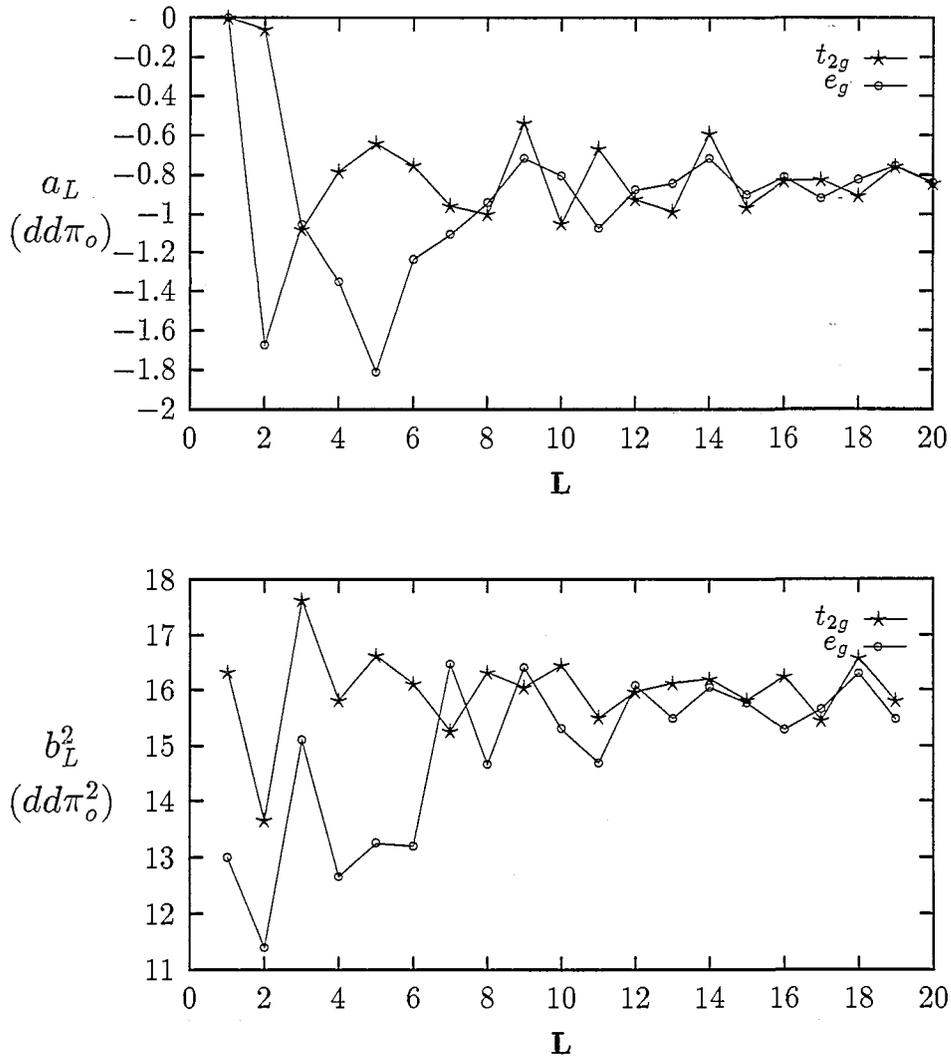


FIG. 1.9 - Coefficients de récursion, a_L et b_L^2 , de la structure CFC avec interactions 1ers et 2ds voisins en fonction du nombre d'étages, L . Les paramètres du modèle sont fixés à des valeurs standard, $qR_0 = 3$, $dd\sigma_0 = -2 dd\pi_0$, $dd\delta_0 = 0$. Par symétrie, on distingue seulement deux projections, e_g (2 fois dégénérée) et t_{2g} (3 fois dégénérée) de la densité d'états locale n_i .

n de récursion. Nous simulons l'influence des atomes plus éloignés par l'introduction de l'amas correspondant à l'étage n plongé dans un milieu moyen infini.

A partir de l'étage n les coefficients $((a_{n+1}, b_n))$ de la fraction continue supposée infinie sont posés égaux à des valeurs constantes (a, b) .

$$\text{Pour } L > n \begin{cases} a_{L+1} = a \\ b_L = b \end{cases}$$

Les $2n + 1$ premiers moments de la densité d'états sont exacts et ne sont pas modifiés par le prolongement. Pour traiter le cas où seuls les $2n$ premiers moments de la densité d'états sont exacts, une autre condition limite est posée :

$$\text{Pour } L > n \begin{cases} a_L = a \\ b_L = b \end{cases}$$

Ce type d'approximation permet d'avoir une forme analytique pour le prolongement de la fraction continue, appelé terminaison en "racine carrée", $T(z)$. Ainsi la fraction continue infinie est représentée par une fraction continue tronquée à l'étage n , à laquelle on a rajouté une terminaison $T(z)$:

$$G_{n+1}(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{\dots \dots \dots - b_n^2 T(z)}}}, \quad (1.35)$$

avec pour condition sur $T(z)$:

$$T(z) = \frac{1}{z - a - b^2 T(z)}$$

On obtient deux solutions pour $T(z)$:

$$t^\pm(z) = \frac{1}{2b^2} \left[z - a \pm \sqrt{z - a - 2b\sqrt{z - a + 2b}} \right] \quad (1.36)$$

On retient la solution $T(z) = t^-(z)$ qui garantit la propriété de Herglotz de $G_n(z)$ (cf annexe B).

1.3.4.3 Densité d'états fractionnelle

La densité d'états locale associée à la fraction continue prolongée est constituée de deux termes,

- une fraction polynomiale définie et continue sur le support borné $]a - 2b, a + 2b[$ et nulle en dehors
- et éventuellement, une somme finie de fonctions de Dirac représentant des états discrets isolés et positionnées en dehors de l'intervalle $]a - 2b, a + 2b[$.

Ce type de représentation analytique a été proposé par Masuda [Mas82a] sur des cas simples, généralisé par Allan *et al.*[ADS84] et étendu au calcul des fonctions réponse par Aoki [Aok94]. L'expression analytique de la densité d'états est détaillée dans l'Annexe B.

Avec cette méthode, le calcul du remplissage en électrons et de l'énergie de bande est effectué analytiquement. Cette approche analytique a l'avantage de donner des résultats aussi précis que l'ordinateur le permet en un temps environ 100 fois plus rapide qu'une intégration numérique.

A l'exception des états discrets isolés, la densité d'états est continue. La somme finie de distributions de dirac d'un système fini d'atomes avec le passage à la simulation d'un amas infini est devenue une fonction continue sur un support borné. Les coefficients (a, b) déterminent la valeur des bornes inférieures et supérieures de la bande :

$$E_{\text{inf}} = a - 2b,$$

et

$$E_{\text{sup}} = a + 2b.$$

1.3.4.4 Optimisation du prolongement

Nous cherchons une règle optimale pour que le prolongement asymptotique constant (a, b) , approche le mieux possible le prolongement infini exact de la fraction continue réelle.

Un bon critère est d'essayer de faire coïncider le support de la densité d'états approximée, $[a - 2b, a + 2b]$, avec le support réel de la densité d'états. Pour certains systèmes périodiques, en utilisant certains points spéciaux dans l'espace réciproque, on peut déterminer quels sont les bords de bande exacts de la densité d'états. Mais notre propos est de pouvoir fixer une règle qui fournisse à n'importe quel étage de récursion, pour n'importe quelle configuration atomique, les coefficients infinis (a, b) .

Nous distinguons deux régimes de comportement différent des coefficients de récursion en fonction du nombre d'étages, un premier régime aux bas étages et un régime asymptotique atteint au bout d'un certain nombre d'étages de récursion (environ 6 étages).

– (i) Aux grands étages

Il semble naturel de prolonger la fraction continue par les valeurs asymptotiques (a, b) puisque la série (a_L, b_L) a déjà entamé une phase convergente bien vers les valeurs asymptotiques. Quant à l'extraction de ces valeurs asymptotiques, pour le calcul de grandeurs physiques comme les constantes élastiques, il est indispensable de se munir d'une méthode très précise et systématique.

– (ii) Aux bas étages

Les valeurs asymptotiques de la série (a_L, b_L) ne sont pas du tout atteintes. Il faut alors, à partir de la simple connaissance des coefficients de récursion aux bas étages, "deviner" le support de bande associé à la fraction continue infinie réelle.

Le critère de choix des coefficients infinis (a, b) doit garantir :

- la cohérence de l'approximation entre des fractions continues tronquées à des étages différents, ceci pour juger de l'apport de chacun des moments de la densité d'états sur les résultats ;
- la précision du calcul de (a, b) , cruciale pour le calcul par différence finie des dérivées de l'énergie comme par exemple les constantes élastiques.

Nous présentons dans l'annexe C.1 la règle de Beer-Pettifor qui par un critère mathématique définit de façon univoque les coefficients infinis (a, b) , d'une fraction continue tronquée à n'importe quel étage. Cette règle consiste à imposer que la densité d'états diverge aux deux bords de bande et assure en même temps l'absence d'états isolés en dehors de la bande. Cette règle se révèle être très efficace aux grands étages puisqu'elle converge vers la solution exacte, mais sous-estime la largeur de bande pour des fractions continues tronquées aux bas étages. A partir d'un exemple d'une fraction continue prolongée après le premier étage de récursion, nous proposons une nouvelle règle de détermination des coefficients infinis (a, b) qui s'affranchit du problème des bas étages de la règle de Beer-Pettifor et qui est aussi beaucoup plus rapide que la technique Beer-Pettifor (annexes C.2, C.3). Le nouveau critère consiste à poser le coefficient infini a égal au dernier coefficient de récursion calculé, a_n , et à augmenter le support de bande $W = 4b$ jusqu'à ce que le dénominateur de la densité d'états n'ait plus de zéros réels. Les coefficients infinis sont alors $(a = a_n, b)$. Les résultats présentés par la suite sont obtenus à l'aide de ce nouveau prolongement.

1.3.4.5 Approximation des fractions continues et brisure de la symétrie de rotation

Inoue et Ohta ont mis en évidence les brisures de symétrie de rotation introduites par le calcul approximé des densités d'états partielles associées aux orbitales, $|i, \lambda\rangle$. Il ont proposé un nouvel algorithme de récursion matricielle qui conserve les symétries de rotation [IO87].

En effet, les résultats obtenus avec la récursion scalaire appliquée à chacune des orbitales dépendent de la base choisie. Si nous raisonnons sur les fonctions de Green exactes, la densité d'états locale sur le site i est définie par la trace de la matrice $(G_i)_{\alpha,\beta}$ de dimension 5×5 pour les orbitales d :

$$n_i(E) = -\frac{\text{Im}}{5\pi} \text{Tr}G_i(E). \quad (1.37)$$

Traditionnellement ce problème matriciel est traité avec plusieurs fractions continues scalaires en écrivant,

$$n_i(E) = -\frac{\text{Im}}{5\pi} \sum_{\lambda=1}^5 \langle i, \lambda | G | i, \lambda \rangle, \quad (1.38)$$

et chacune des fractions continues scalaires est approximée par un prolongement constant à partir d'un étage n de récursion. Cette approximation induit de façon artificielle une dépendance des moments d'ordre supérieur à $2n$ de la densité d'états par rapport à la base choisie. Cette brisure de symétrie est moins gênante pour les approximations des densités d'états aux grands étages de récursion puisque les $2n$ premiers moments de la densité d'états totale sont exacts et ne dépendent pas de l'orientation de la base choisie.

Pour conserver la symétrie de rotation, il suffit :

- soit de développer matriciellement la fraction continue et d'approximer la fraction infinie par un prolongement matriciel qui respecte les symétries des orbitales. L'opérateur "Trace" est appliqué à la fonction de Green matricielle prolongée, par conséquent la densité d'états ne dépend pas de la base.
- soit de déduire du calcul de récursion par orbitale, la fraction continue moyenne introduite dans le chapitre 1.3.3.2. Cette fraction permet aussi de conserver la symétrie de rotation. Elle est en effet calculée à partir de moments moyens μ_p^i jusqu'à l'ordre $2n$ qui ne dépendent pas de l'orientation de la base et son prolongement, déduit de ces moments moyens, ne dépend donc pas lui aussi de la base.

Pour le calcul de grandeurs physiques telles que les constantes élastiques, où les problèmes de prolongements sur des fractions continues scalaires sont déjà complexes, cette dernière solution nous semble tout à fait satisfaisante et c'est celle que nous avons adoptée.

1.3.5 Lien entre second moment et solution exacte de l'hamiltonien de Liaisons Fortes

La méthode de récursion grâce à ses degrés d'approximation successifs permet de faire le lien entre un modèle énergétique de type "potentiel empirique" correspondant à son premier degré d'approximation (approximation du second moment) et un modèle énergétique qui tend vers la solution exacte de l'hamiltonien de Liaisons Fortes. Nous présentons quelques modèles au second moment les plus couramment utilisés pour dégager les caractéristiques essentielles communes à ces différents modèles. Nous illustrerons ensuite, sur l'exemple du calcul de la densité d'états, la convergence de la méthode de récursion en fonction du nombre de moments exacts de la densité d'états.

1.3.5.1 Différents modèles au second moment

Afin de comparer différents modèles au second moment, on choisit, le même moment d'ordre 0, le même premier moment et le même second moment, i.e., les mêmes coefficients de récursion (a_o, b_o) et (a_1, b_1) ,

$$\begin{aligned}\mu_o &= 10b_o \\ \mu_1 &= 10a_1 \\ \mu_2 &= 10(a_1^2 + b_1^2)\end{aligned}$$

Les différents modèles se distinguent par leurs moments ultérieurs. Les formes de densité d'états les plus couramment utilisées pour illustrer le modèle du second moment sont les suivantes :

– (i) **Densité d'états rectangulaire**

Cet exemple a été introduit pour la première fois par Friedel [Fri69] pour souligner le rôle du second moment de la densité d'états sur la cohésion du solide. On définit la densité d'états locale par,

$$\begin{cases} n(E) = 0 & \text{pour } E \in R - [-2b, 2b] \\ n(E) = \frac{5}{2b} & \text{pour } E \in [-2b, 2b] \end{cases} \quad (1.39)$$

– (ii) **Densité d'états gaussienne**

Ducastelle [Duc70] a proposé un autre modèle au second moment en approximant la densité d'états locale par une gaussienne de largeur $\sqrt{\mu_2}$:

$$n(E) = \frac{10}{\sqrt{2\pi\mu_2}} e^{-\frac{E^2}{2\mu_2}} \quad (1.40)$$

Le support de cette densité d'états n'est pas borné, les coefficients de récursion b_n tendent vers l'infini.

– (iii) **Densité d'états dérivée de la méthode de récursion**

La densité d'états locale est définie par ses coefficients de récursion (a_1, b_1) et ses prolongements obtenus par la nouvelle règle (a, b) . Si la densité d'états est centrée, i.e., $a_1 = 0$, d'après l'annexe C.2 les prolongements sont égaux à

$$\begin{cases} a = 0 \\ b = b_1 \end{cases}$$

Notons que cette fraction continue correspond à la fraction continue uniforme.

D'après l'annexe C.2 la densité d'états est égale à

$$n(E) = \frac{10}{2\pi b_1^2} \sqrt{4b_1^2 - E^2}. \quad (1.41)$$

Les trois densités d'états sont normalisées à 10 :

$$\int_{-2b}^{2b} n(E) dE = 10,$$

et centrées sur 0 :

$$\mu_1 = \int_{-2b}^{2b} E n(E) dE = 0.$$

Les moments d'ordres impairs sont nuls puisque les trois densités d'états sont des fonctions paires. Donc tous les coefficients de récursion a_p sont nuls. Les moments d'ordre pair peuvent s'exprimer en fonction de μ_2 . Les densités d'états locales ne dépendent donc que du moment d'ordre 2 de la densité d'états. On peut alors les exprimer dans l'espace réel en fonction des coordonnées des atomes, μ_2 étant relié aux coordonnées des voisins j de l'atome i par,

$$\mu_2^i = 2 \sum_{\substack{j=1, N_v \\ \lambda, \gamma=1,5}} \beta_{i\lambda, j\gamma}^2 \quad (1.42)$$

Le second moment ne fait pas intervenir les angles entre les positions atomiques et si par exemple, on ne considère que les premiers voisins d'un atome i de la structure CFC, μ_2 est égal à,

$$\mu_2^i = 2 \left[dd\sigma_o^2 + 2dd\pi_o^2 + 2dd\delta_o^2 \right] \sum_{j=1}^{12} e^{-2q \frac{R_{i,j}}{R_o}} \quad (1.43)$$

Dans le tableau 1.2, les expressions du remplissage en électrons, $N(E)$, de l'énergie de bande, E_b , de la valeur minimum de l'énergie de bande, E_b^{\min} , et des moments d'ordre pairs, μ_{2p} sont données pour les trois modèles au second moment. La variation des densités d'états et des énergies de bande en fonction de l'énergie sont représentées sur les figures 1.10 et 1.11.

	rectangulaire	gaussienne	récursion
$n(E)$	$\frac{5\sqrt{10}}{\sqrt{3}\mu_2}$	$\frac{10\sqrt{10}}{\sqrt{2\pi}\mu_2} \exp\left(-\frac{10E^2}{2\mu_2}\right)$	$\frac{10\sqrt{10}}{2\pi\mu_2} \sqrt{4\mu_2 - 10E^2}$
$N(E)$	$\frac{5\sqrt{10}}{\sqrt{3}\mu_2} E + 5$	$\frac{10\sqrt{10}}{\sqrt{2\pi}\mu_2} \int_{-\infty}^E \exp\left(-\frac{10u^2}{2\mu_2}\right) du$	$\frac{10\sqrt{10}E}{2\pi\sqrt{\mu_2}} \sqrt{1 - \frac{10E^2}{4\mu_2}} + \frac{10}{\pi} \text{Arcsin}\left(\frac{E\sqrt{10}}{2\sqrt{\mu_2}}\right) + 5$
$E_b(E)$	$\frac{5\sqrt{10}}{2\sqrt{3}\mu_2} \left[E^2 - \frac{3}{10}\mu_2\right]$	$-\sqrt{10}\sqrt{\frac{\mu_2}{2\pi}} \exp\left(-\frac{10E^2}{2\mu_2}\right)$	$-\frac{\sqrt{10}}{6\pi\mu_2} [4\mu_2 - 10E^2]^{3/2}$
E_b^{\min}	$-\sqrt{\frac{15}{8}}\sqrt{\mu_2}$	$-\sqrt{10}\sqrt{\frac{\mu_2}{2\pi}}$	$\frac{-4\sqrt{10}\sqrt{\mu_2}}{3\pi}$
μ_{2p}	$5 \frac{2^{2p+1}}{2p+1} \left(\frac{3}{40}\mu_2\right)^p$	$(2p-1)(\mu_2)^p$	$p(\mu_2)^p$

TAB. 1.2 - Densité d'états locale, $n(E)$, remplissage en électrons, $N(E)$, énergie de bande, $E_b(E)$, énergie de bande minimum, E_b^{\min} , et moment pair d'ordre $2p$, μ_{2p} , de la densité d'états locale des trois modèles au second moment.

Les trois modèles énergétiques donnent une variation de l'énergie de bande de type "parabolique". Les grandeurs physiques telles que les forces, les constantes élastiques, les phonons sont obtenues à partir de l'énergie de cohésion en dérivant celle-ci par rapport à la position

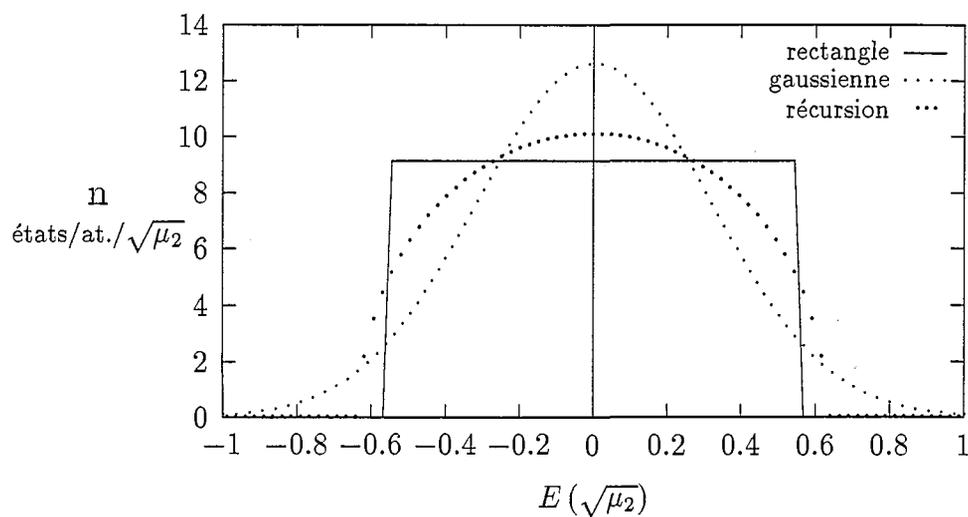


FIG. 1.10 - Densités d'états locales associées aux trois modèles énergétiques au second moment, la densité rectangulaire, la densité gaussienne, la densité dérivée de la méthode de récursion.

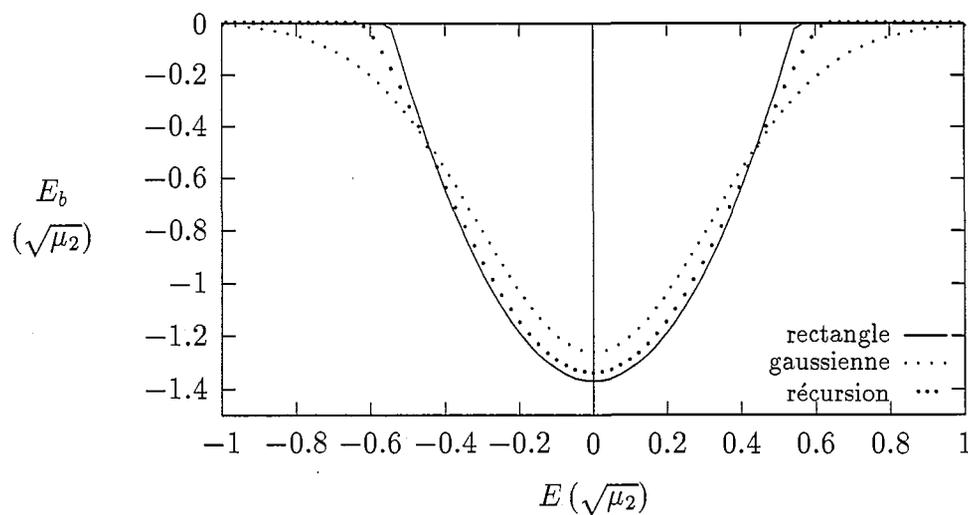


FIG. 1.11 - Energies de bande associées aux trois modèles énergétiques au second moment, la densité rectangulaire, la densité gaussienne, la densité dérivée de la méthode de récursion.

des atomes pour un nombre d'électrons d fixé. La dépendance de l'énergie de bande par rapport aux positions des atomes est fixée par la variation du second moment μ_2 en fonction de la position des atomes. Une dérivée est définie comme la limite d'une différence finie. Or quelle que soit la valeur du second moment μ_2 , les énergies de bande sont centrées sur la même valeur du remplissage en électrons, ici égale à 5. Et la différence de deux "paraboles" centrées sur la même valeur du remplissage en électrons est égale à une "parabole". La dépendance de la partie répulsive et de ses dérivées en fonction du nombre d'électrons est déterminée par la condition d'équilibre qui elle-même met en jeu la dérivée première de l'énergie de bande. Cette dépendance est donc de type "parabolique".

Toutes les grandeurs dérivées de l'énergie de cohésion pour un nombre d'électrons d fixé ont donc une allure parabolique en fonction du remplissage. Par exemple les constantes élastiques qui correspondent à des dérivées secondes partielles de l'énergie de cohésion ont une allure parabolique en fonction du remplissage en électrons.

1.3.5.2 Convergence de la méthode de récursion

Les densités d'états électroniques réelles ne sont évidemment pas aussi simples que celles illustrées dans la figure 1.10. Elles comportent des structures complexes qui sont caractéristiques du type d'arrangement des atomes (fig. 1.13). Ducastelle et Cyrot-Lackmann soulignaient déjà en 1971, le lien direct entre les détails de la densité d'états et l'environnement local d'un atome dans le cristal [DCL71].

Nous présentons les densités d'états locales (confondues avec la densité d'états totale pour un cristal où tous les atomes sont équivalents) de trois structures simples (CFC, HC et CC). Celle-ci sont calculées avec la méthode de récursion à différents degrés d'approximation. Sur un exemple nous comparons un calcul de densité d'états développé à un grand étage de récursion avec la solution exacte.

• Densité d'états exacte

Nous rappelons que la densité d'états totale exacte est obtenue par la résolution de l'hamiltonien de Liaisons Fortes dans l'espace réciproque. Le calcul des valeurs propres est effectué pour un nombre fini de points \vec{k} et la convergence de la somme donnant la densité d'états est améliorée en utilisant une interpolation linéaire des énergies propres entre les points \vec{k} . Cette méthode converge très rapidement en fonction du nombre de points \vec{k} et est très rapide numériquement pour un système périodique avec une cellule unitaire contenant peu d'atomes. Les singularités de Van Hove sont parfaitement reproduites.

Nous montrons sur l'exemple de la structure CFC que la densité d'états évaluée par la méthode de récursion avec une fraction continue développée jusqu'au 19ième étage et

prolongée par une fraction aux termes constants (a, b), est très proche de la "solution exacte" (fig. 1.12). Cependant les points singuliers de type Van Hove n'apparaissent pas dans le calcul en récursion.

- Singularités de Van Hove de la densité d'états

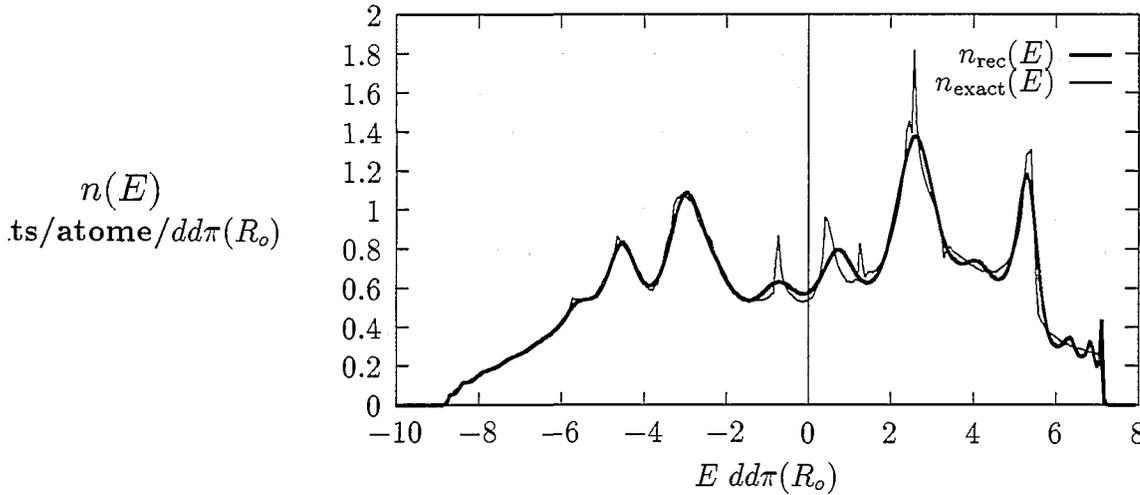


FIG. 1.12 - Comparaison de la densité d'états exacte avec la densité d'états approximée (μ_{38}) pour la structure CFC avec des interactions premiers et seconds voisins et avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$.

Les pics de la densité d'états associés à des singularités de Van Hove en E_s sont caractérisés par un développement limité de type racine carrée pour la densité d'états [GPT85]:

$$n(E) = f(E) \pm A\sqrt{|E - E_s|}\Theta(\pm(E - E_s))$$

où Θ désigne la fonction de Heaviside (si $x > 0$ alors $\Theta(x) = 1$ et si $x < 0$ alors $\Theta(x) = 0$) et $f(E)$ est une fonction non singulière de l'énergie au voisinage de E_s .

Or nous avons montré dans l'annexe B que le fait de prolonger la fraction continue avec des termes constants (a, b), force l'analyticité de la densité d' tats et annule toute singularité à l'intérieur du support de bande. Les interactions des atomes éloignés de l'atome central à l'origine de ces singularités sont mal reproduites par un prolongement constant.

Gaspard et Cyrot-Lackmann [GCL73] ont été les premiers à montrer que les coefficients de récursion, (a_L, b_L) associés à une densité d' tats avec des points singuliers, avaient un

comportement asymptotique oscillant amorti. Hodges [Hod77] a formalisé le phénomène pour des singularités de type “racine carrée”. L'article de Grosso *et al.* [GPT85] fournit une généralisation du comportement analytique des coefficients pour des cristaux à 1, 2 et 3 dimensions et pour des singularités de type Van Hove situées à l'intérieur et aux extrémités de la bande. La position et la nature des singularités ne modifient pas les limites asymptotiques de a_n et b_n . Ces singularités influencent justement le type de convergence des coefficients vers ces limites.

Le fait de ne pas tenir compte de ces oscillations dans le régime asymptotique des coefficients de récursion provoque des oscillations de la densité d'états approximée surtout en bord de bande (fig. 1.12).

• Convergence de la méthode de récursion

Une étude de la convergence du calcul de la densité d'états en fonction du nombre de moments est illustrée sur la figure (1.13). Nous soulignons qu'un modèle énergétique au second moment est loin de pouvoir reproduire l'allure de la densité d'états exacte. Nous constatons que la convergence du calcul de la densité d'états est très lente en fonction du nombre de moments. D'un point de vue subjectif, nous avons choisi de représenter les densités d'états pour des moments intermédiaires qui nous semblaient marquer une différence importante par rapport au second moment. Par exemple, la présence du pseudo-gap dans la densité d'états du CC n'apparaît qu'au bout du 6-ième moment or nous verrons dans les chapitres suivants que ce pseudo-gap est essentiel pour comprendre les propriétés physiques du CC. Cette discussion sera beaucoup plus évidente sur les grandeurs intégrées de la densité d'états. Celles-ci convergent beaucoup plus vite en fonction du nombre de moments.

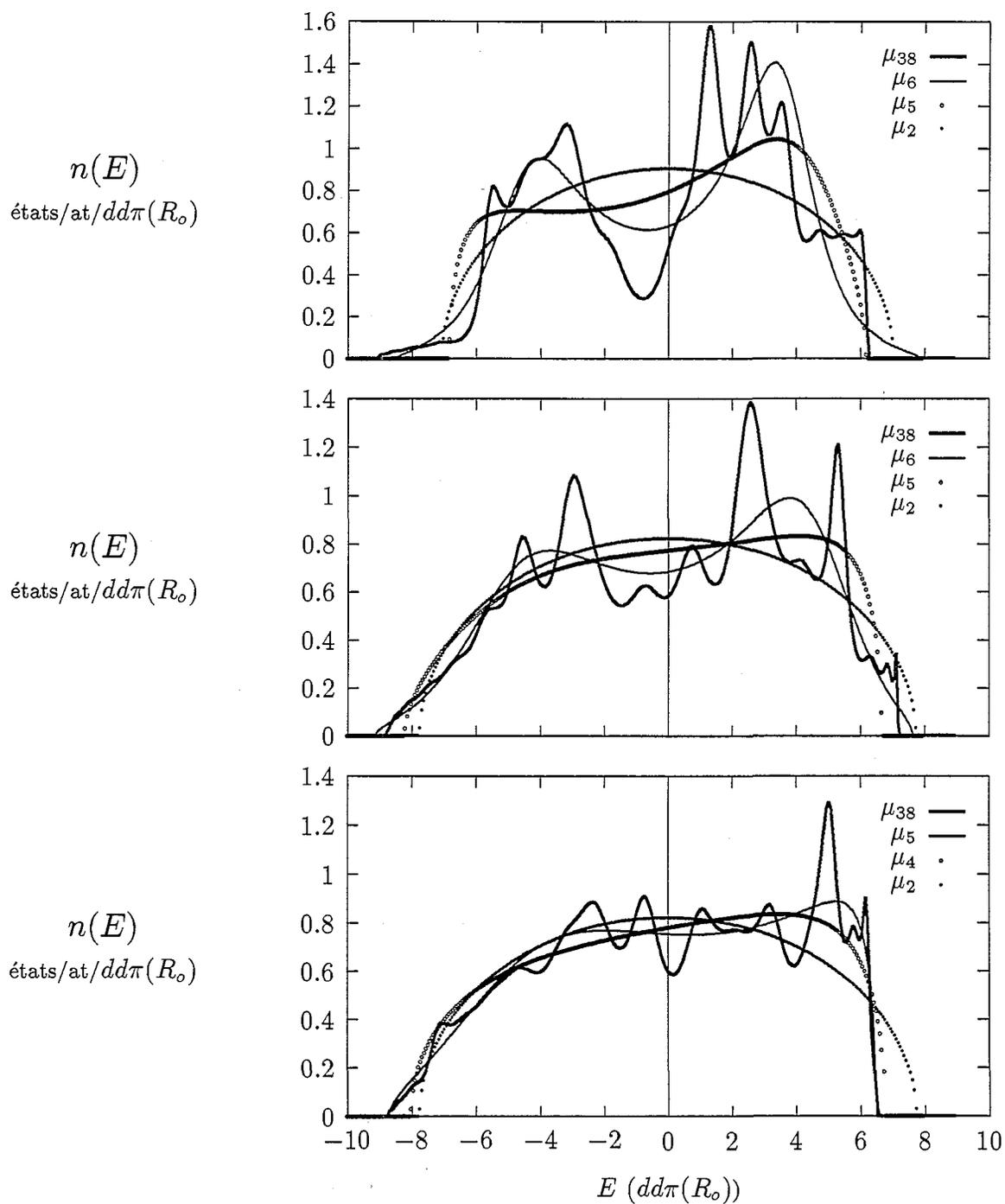


FIG. 1.13 - Convergence du calcul de la densité d'états en fonction du nombre de moments exacts considérés pour, (a) la structure CC, (b) la structure CFC, (c) la structure HC, avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$, $dd\delta(R_o) = 0$.

1.4 Paramétrisation du modèle énergétique

Dans le modèle énergétique présenté nous avons introduit des paramètres qui sont :

- le rapport des intégrales de sauts, $dd\sigma(R_o)/dd\pi(R_o)$, $ddd(R_o)/dd\pi(R_o)$;
- l’unité d’énergie, $dd\pi(R_o)$;
- le paramètre qR_o ;
- les constantes A et pR_o pour la partie répulsive;
- la “portée effective” des interactions, i.e., le nombre de voisins considérés pour le calcul de la partie répulsive et de la partie attractive. La portée réelle des interactions fixée par la décroissance des exponentielles des intégrales de sauts et de la partie répulsive est plus grande que la “portée effective” imposée, surtout pour la partie bande où les intégrales de sauts ont une décroissance faible avec la distance.

Nous nous proposons d’ajuster ces paramètres sur des grandeurs expérimentales du cristal. Pour la comparaison avec l’expérience, l’ajustement des paramètres devrait être fait pour chacun des métaux de transition. Cependant nous nous intéressons ici à la description des tendances le long de chacune des séries. Seule la série $4d$ est présentée. Le principe est d’introduire le minimum d’information dans la paramétrisation du modèle pour dégager la physique qui y est contenue. Ainsi notre approche consiste à ajuster les paramètres sur des grandeurs expérimentales aussi “simples” (dans un sens que nous allons préciser) que le volume d’équilibre, Ω_{at} , le module de compressibilité, B , l’énergie de cohésion, E_{coh} , et de fixer certains paramètres à des valeurs standard.

1.4.1 Représentation en fonction du remplissage en électrons

La représentation des grandeurs expérimentales en fonction du nombre d’électrons d met en évidence le rôle de ces électrons sur les tendances expérimentales en soulignant les similitudes entre les trois séries de transition. Les grandeurs physiques calculées avec la méthode de récursion sont par construction des fonctions continues du nombre d’électrons, ce qui permet d’avoir une vue globale des tendances, de mieux isoler les singularités et de dégager des corrélations entre certaines grandeurs physiques.

D’autre part ce type de représentation fournit un point de comparaison direct avec la description des interactions dans l’espace réel. Nous avons montré dans le chapitre 1.3.2.2 que la contribution d’un moment d’ordre de plus en plus élevé, donc d’interaction entre atomes de plus en plus éloignés de l’atome central, fournit une description de plus en plus fine de la densité d’états locale associée à l’atome central. Ainsi une courbe très structurée

signifiera que la grandeur physique associée dépend de moments d'ordre élevé de la densité d'états.

• **Théorème des moments**

Ducastelle et Cyrot-Lackmann [DCL71] ont démontré un résultat mathématique sur le lien entre les moments d'une fonction et le nombre de zéros de la partie imaginaire de cette fonction :

si une fonction f , analytique sur l'ensemble des complexes à l'exception du support $[E_{\text{inf}}, E_{\text{sup}}]$ sur l'axe des réels, a ses N premiers moments nuls, alors la partie imaginaire $\text{Im}f(E + i0)$ a au moins N zéros distincts pour $E_{\text{inf}} < E < E_{\text{sup}}$.

Par exemple, la fonction de Green associée à une densité d'états locale, n_i , non analytique sur l'intervalle $[E_{\text{inf}}, E_{\text{sup}}]$, peut être développée en série de Laurent en fonction des moments de la densité d'états :

$$G(E) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\mu_r^{(i)}}{E^{r+1}} \quad (1.44)$$

Le théorème peut être appliqué à

– la différence entre 2 densités d'états représentée par la fonction de Green

$$\delta G(E) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\delta \mu_r^{(i)}}{E^{r+1}} \quad (1.45)$$

Si les deux densités d'états ont les mêmes n premiers moments, alors la différence des deux densités d'états s'annule au moins n fois dans le support de bande.

– la différence entre les remplissages en électrons, intégrales de la densité d'états,

$$\int_{-\infty}^{E_f} \delta G(z) dz = - \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\delta \mu_r^{(i)}}{r E_f^r} \quad (1.46)$$

Si les deux densités d'états ont les mêmes n premiers moments, alors la différence des deux remplissages en électrons s'annule au moins $n - 1$ fois dans le support de bande.

– la différence entre deux énergies de bande à nombre d'électrons constants qui au premier ordre peut être ramenée à une différence d'énergie à niveau de Fermi constant [DCL71].

$$\int_{-\infty}^{E_f} (z - E_f) \delta G(z) dz = - \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\delta \mu_r^{(i)}}{r(r-1) E_f^{r-1}} \quad (1.47)$$

Si les deux densités d'états ont les mêmes n premiers moments, alors la différence des énergies s'annule au moins $n - 2$ fois dans le support de bande.

Ces résultats théoriques ont permis d'établir le comportement global de certaines grandeurs physiques avant tout calcul. Pour la discussion des stabilités de structures (pour les métaux de transition [DCL71] et pour les phases de Laves [HJ75]), le théorème a été appliqué à la différence entre les énergies des deux structures cristallographiques en question. L'application de ce théorème à d'autres grandeurs que les énergies a été discutée de façon formelle par Heine et Samson [HS80, Hei83].

Il est à noter que le nombre de zéros d'une quantité en fonction de l'énergie de Fermi n'est pas modifié si on adopte une représentation en fonction du remplissage en électrons, celui-ci étant une fonction strictement croissante de l'énergie de Fermi.

Turchi et Ducastelle, par un traitement en perturbation au premier ordre, ont proposé d'explicitier les différences de densités d'états ou des quantités intégrées en fonction des premiers moments des densités d'états. Cette méthode fournit directement le lien entre les moments et le nombre de zéros d'une quantité. Ce développement a été appliqué avec succès pour exprimer la différence d'énergie entre les métaux de transition CC et les métaux de transition CFC en fonction des moments et pour étudier les propriétés de stabilité des alliages ordonnés de métaux de transition [TD85].

1.4.2 Grandeurs expérimentales

1.4.2.1 Remplissage en électrons des métaux de transition

L'appartenance des électrons à une orbitale d a une signification physique pour l'atome isolé. Dans un solide, du fait de la levée de dégénérescence, l'identité de ces électrons disparaît. Dans le cas simplifié de l'approximation des Liaisons Fortes, la base des fonctions d'ondes est constituée d'orbitales atomiques. Ce type de représentation fixe automatiquement la répartition des électrons sur les différents orbitales. Il suffit de projeter les fonctions d'ondes sur les orbitales atomiques pour comptabiliser par exemple, le nombre d'électrons s , p ou d . Andersen, en projetant la base extraite de la méthode LMTO [AJG85] sur une base d'orbitales atomiques de type Liaisons Fortes, a proposé des remplissages en électrons d pour tous les métaux de transition (Tab. 1.3).

Les valeurs décimales du nombre d'électrons d sont dues à l'hybridation de certaines orbitales d avec par exemple des orbitales s ou p . Le nombre d'électrons d peut être inférieur ou supérieur au nombre d'électrons d dans l'atome isolé [Kit76]. Quand la couche s est pleine dans l'atome isolé, l'hybridation des orbitales joue en faveur des orbitales d .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1.542	2.539	3.605	4.518	5.489	6.528	7.533	8.551	9.505
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1.575	2.536	3.579	4.407	5.399	6.4	7.464	8.601	9.556
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
1.426	2.324	3.332	4.138	5.087	6.055	7.095	8.217	9.276

TAB. 1.3 - Remplissages en électrons d proposés par Andersen pour les métaux des trois séries de transition.

1.4.2.2 Grandeurs expérimentales

Nous avons choisi trois grandeurs expérimentales pour ajuster les paramètres du modèle énergétique, le volume atomique, Ω^{exp} , le module de compressibilité, B^{exp} , et l'énergie de cohésion, $E_{\text{coh}}^{\text{exp}}$. Ces grandeurs expérimentales sont représentées en fonction du remplissage en électrons d d'Andersen associé à chaque métal de transition de la série $4d$. Dans le but d'avoir en entrée des "fonctions expérimentales" continues en fonction du remplissage en électrons d , nous approximations le volume atomique et l'énergie de cohésion par un polynôme du second degré et le module de compressibilité par une gaussienne :

$$\begin{aligned}
 - \Omega^{\text{exp}}(\text{en } 10^{-30} m^3) &= 45.42 - 10.08N_d + 0.77N_d^2 \\
 - B^{\text{exp}}(\text{en Mbar}) &= 3.265 \exp - \frac{(N_d - 6.097)(N_d - 6.097)}{3.178 \times 3.178} \\
 - E_{\text{coh}}^{\text{exp}}(\text{en eV}) &= 1.585 + 2.352N_d - 0.2425N_d^2
 \end{aligned}$$

Nous appellerons "grandeurs expérimentales", ces fonctions approximées sur les points expérimentaux.

1.4.2.3 Ajustement au second moment

Cette technique d'ajustement des paramètres du modèle a comme principal avantage de dépendre très peu du degré d'approximation de la méthode de récursion utilisé.

L'allure générale de ces 3 grandeurs expérimentales en fonction du remplissage en électrons d est globalement de type parabolique. Une approximation au second moment du modèle énergétique reproduira alors presque totalement ces grandeurs et les résultats seront stables en fonction des approximations successives de la méthode de récursion.

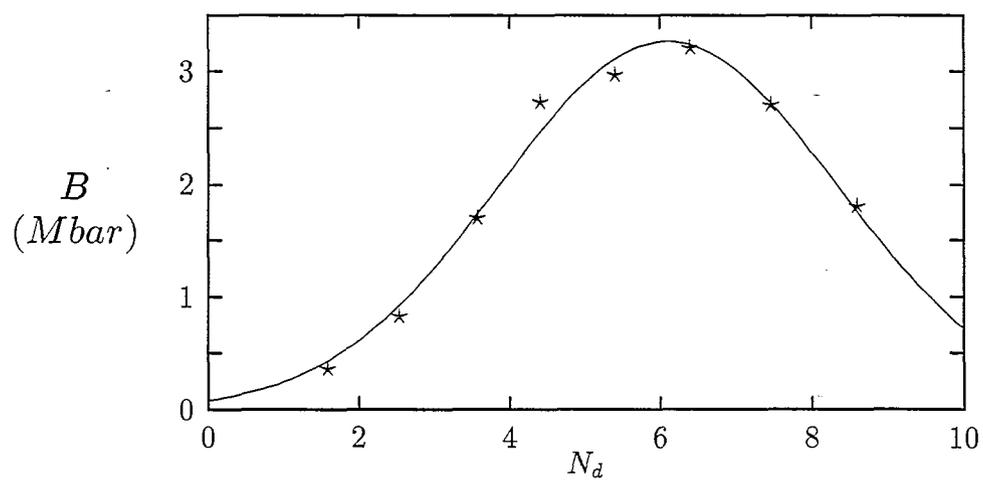


FIG. 1.14 - Approximation continue du module de compressibilité expérimental de la série 4d.

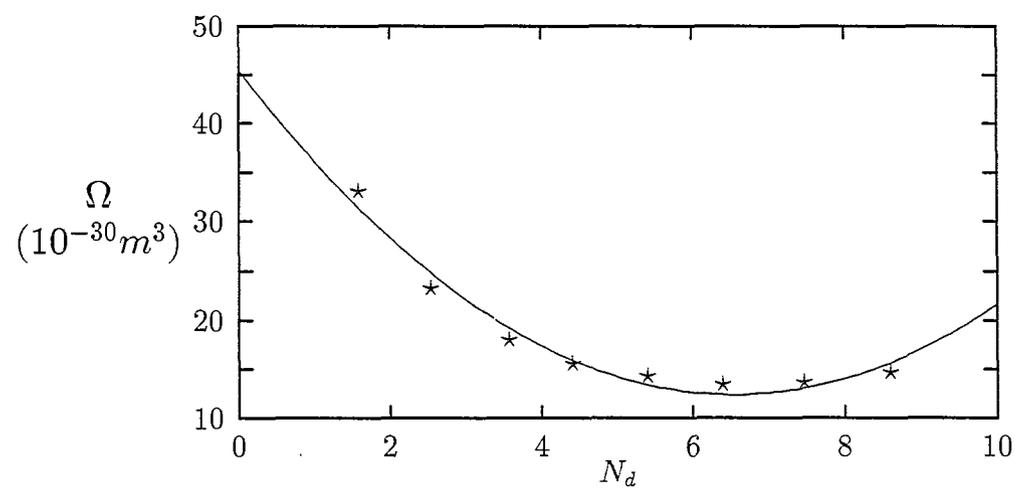


FIG. 1.15 - Approximation continue du volume atomique expérimental de la série 4d.

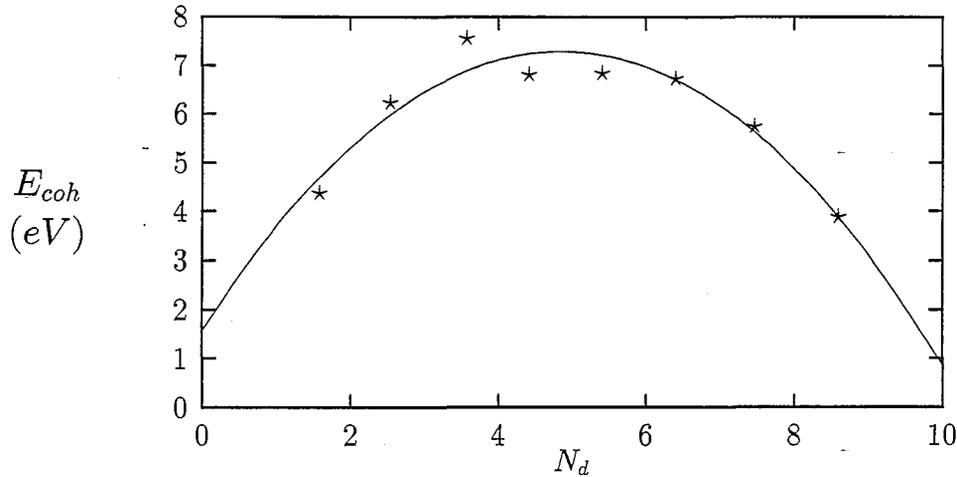


FIG. 1.16 - Approximation continue de l'énergie de cohésion expérimentale de la série 4d.

• Energie de cohésion

La convergence du calcul de l'énergie de bande est très rapide puisqu'au second moment l'écart à la valeur exacte ne dépasse pas 1%. L'évolution de la partie répulsive de l'énergie de cohésion en fonction du remplissage en électrons est fixée par la condition d'équilibre du cristal au volume atomique d'équilibre expérimental. Si nous ne considérons que les interactions entre premiers voisins (en ignorant la portée réelle des intégrales de sauts et des exponentielles de la partie répulsive), alors le préfacteur, A (cf éq. 1.12), du terme répulsif est proportionnel à l'énergie de bande:

$$A(N_d) = -\frac{qE_{b_i}(N_d)}{pV_{r_i}}$$

avec $V_{r_i} = \sum_{j=1}^{N_v} \exp\{-p \times r_{ij}\}$

Donc l'énergie de cohésion suit l'allure de l'énergie de bande, $E_{b_i}(N_d)$:

$$E_{coh} = -E_{b_i} \left[-\frac{q}{p} + 1 \right]$$

• Module de compressibilité

Le module de compressibilité est lui aussi proportionnel à l'énergie de cohésion pour des interactions premiers voisins,

$$B = \frac{1}{9\Omega} \frac{d^2 E_{\text{coh}}}{dR^2} = \frac{1}{9\Omega} pq E_{\text{coh}} R_o^2 \quad (1.48)$$

En raisonnant dans l'espace réel, il est très simple de démontrer que la condition d'équilibre et le module de compressibilité sont des propriétés très bien décrites avec une approximation du second moment. En effet, ces deux propriétés mettent en jeu une déformation homogène isotrope du cristal et l'information de cette déformation est totalement contenue dans les chemins aller-retour entre premiers voisins associés au second moment. Si par contre nous considérons les interactions entre premiers et seconds voisins, ces grandeurs ne sont plus des propriétés au second moment et les relations ne sont plus exactes mais un calcul d'erreur montre que la validité des relations ci-dessus est conservée à moins de 5% pres.

1.4.3 Ajustement des paramètres

• Introduction

Pour chacune des études associée à une seule structure cristallographique, un ajustement a été établi.

Quand une étude comparative met en jeu différentes structures cristallographiques, les paramètres du modèle énergétique sont ajustés sur la structure de référence CFC et une recherche du volume d'équilibre est effectuée pour les autres structures, à chaque valeur du remplissage en électrons.

En pratique, nous effectuons la procédure d'ajustement, pour chaque étage de récursion considéré, mais comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, notre technique d'ajustement utilise principalement des propriétés au second moment et les paramètres du modèle varient très peu en fonction du nombre d'étages de récursion (figs. 1.17,1.18,1.19).

• Variation des paramètres

Les rapports des intégrales de saut sont fixés à des valeurs canoniques

$$dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o) \text{ et } dd\delta(R_o) = 0 \text{ [Duc70, AJ84]}$$

Les intégrales de sauts et les interactions de la partie répulsive sont tronquées après les seconds voisins pour les trois structures cristallographiques. Ce choix est motivé par le fait que Legrand a démontré qu'un modèle énergétique avec interactions aux premiers voisins sous-estime l'énergie de faute d'empilement dans les structures HC ainsi que la différence d'énergie entre les deux structures compactes CFC et HC pour des remplissages en électrons

correspondant à la colonne du ruthenium [Leg84]. De plus, les procédures d'ajustement des paramètres sur les structures de bande *ab initio* nécessitent au minimum la mise en jeu des intégrales de sauts entre premiers et seconds voisins [Pap86].

Pour une valeur donnée du paramètre sans dimension qR_o , les trois autres paramètres du modèle ($A, pR_o, dd\pi(R_o)$) sont ajustés sur les trois grandeurs expérimentales ($\Omega^{\text{exp}}, B^{\text{exp}}, E_{\text{coh}}^{\text{exp}}$). Nous utilisons l'équation 1.48 pour déterminer la variation de pR_o en fonction du remplissage (fig. 1.19),

$$pR_o = \frac{9B^{\text{exp}}\Omega^{\text{exp}}}{E_{\text{coh}}^{\text{exp}}qR_o}$$

Les constantes A et $dd\pi(R_o)$ sont fixées de façon à satisfaire la condition d'équilibre (pression nulle) et reproduire l'énergie de cohésion expérimentale (figs. 1.17, 1.19).

Pour la structure HC, la condition de pression nulle n'est pas suffisante pour garantir l'équilibre du cristal. Il aurait fallu ajuster la distance entre plans compacts (rapport c/a) pour avoir tous les termes du tenseur des contraintes nuls. Dans une première approximation, nous supposons que le rapport c/a est égal à sa valeur idéale $\sqrt{8/3}$.

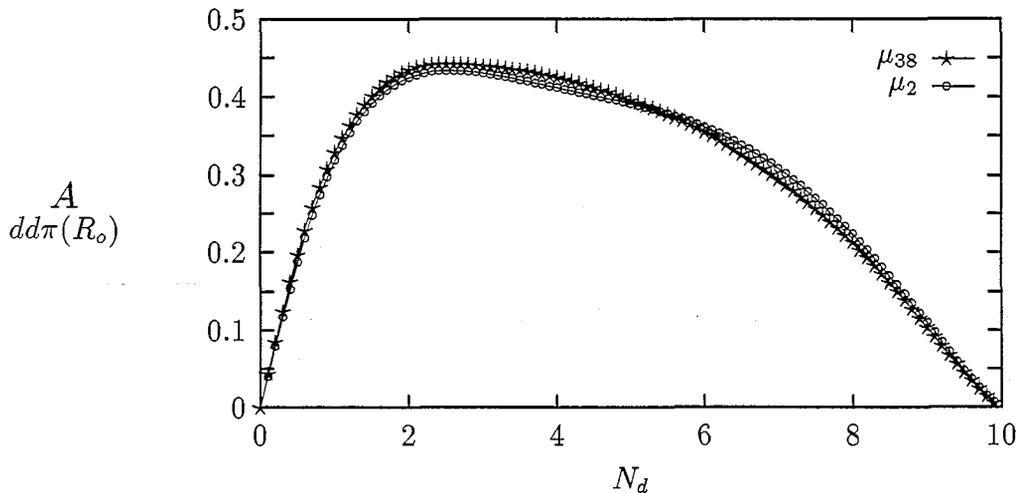


FIG. 1.17 - Comparaison de la valeur du paramètre A ajusté pour un modèle au second moment et pour un modèle au 38ième moment, pour la structure CFC avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $ddd\delta(R_o) = 0$.

• Paramètre libre du modèle

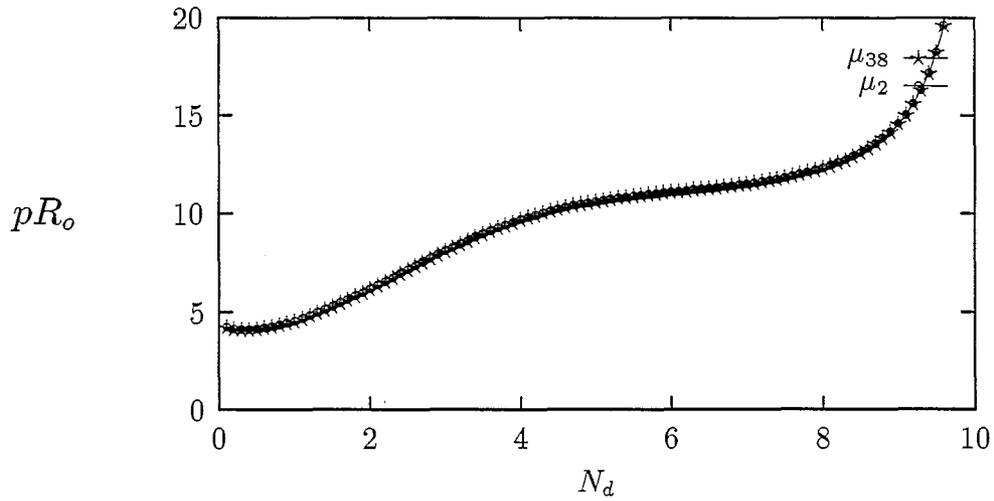


FIG. 1.18 - Comparaison de la valeur du paramètre pR_o ajusté pour un modèle au second moment et pour un modèle au 38ième moment, pour la structure CFC avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$.

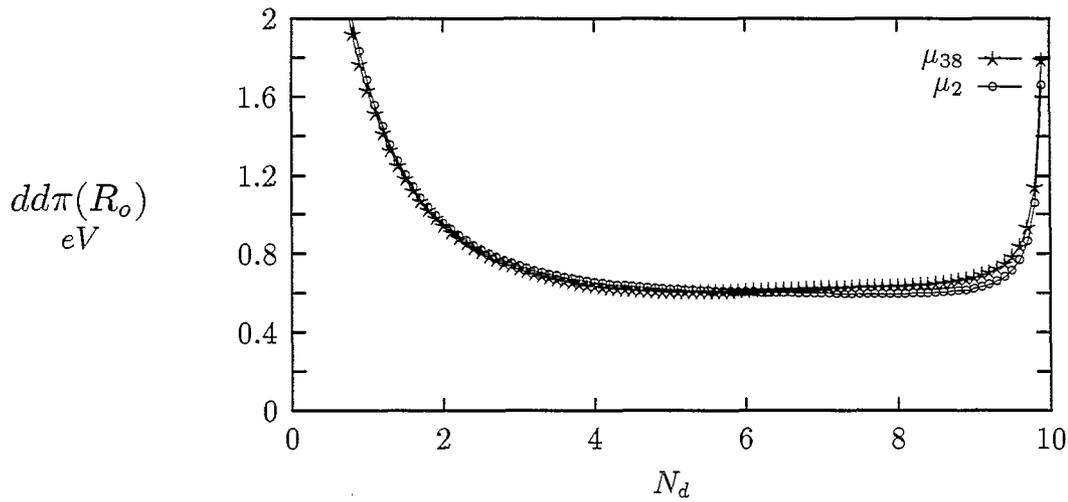


FIG. 1.19 - Comparaison de la valeur de l'unité d'énergie $dd\pi(R_o)$ ajustée pour un modèle au second moment et pour un modèle au 38ième moment, pour la structure CFC avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$.

Le paramètre sans dimension qR_o demeure le seul paramètre physique à fixer. Ce paramètre devrait être théoriquement indépendant du remplissage en électrons [AJ84]. Mais Ducastelle a montré que la valeur du paramètre qR_o était comprise entre 3 et 5 et augmentait plutôt le long d'une série [Duc70]. Spanjaard et Desjonquères [SD84], en se référant à l'équation d'états "universelle" de Rose *et al.* [RSF83], ont montré que la validité de ce type de modèle énergétique pour des distances premiers voisins variant fortement de celles à pression nulle, était conservée pour certaines valeurs du rapport p/q . Le rapport p/q est déduit de la valeur de la dérivée troisième de l'équation d'états "universelle" en fonction du paramètre de maille. Le quotient p/q est constant le long d'une série et est égal à 2.95. Sachant que le produit pqR_o^2 déterminé par la relation (1.48) varie de 15 en début de bande à 40 en fin de bande, on s'attend à une variation du paramètre qR_o de 2.2 à 3.6 le long d'une série de transition.

Pour éviter d'effectuer un calcul de récursion à chaque valeur du remplissage en électrons, nous supposons que qR_o est constant le long de la série et nous présentons les résultats pour différentes valeurs de qR_o ($qR_o = 2, 3$ et 3.5).

1.5 Application du modèle aux stabilités relatives

L'étude des stabilités relatives constitue le premier test d'un modèle énergétique de Liaisons Fortes et permet de montrer clairement quelles sont les améliorations qu'apporte ce type de modèle par rapport à un potentiel classique au "second moment". La séquence expérimentale des stabilités relatives (Tab. 1.1), $HC \rightarrow CC \rightarrow HC \rightarrow CFC$, est clairement reproduite par le modèle (fig. 1.21), à l'exception de la stabilité CFC en fin de bande qui dépend beaucoup des paramètres du modèle. Nous montrerons (cf chap. 1.5.2) que le calcul de l'énergie le long du chemin de Bain [Bai24] met en évidence l'importance de la forme de la décroissance des intégrales de sauts.

1.5.1 Stabilités relatives

La structure cristallographique des métaux de transition suit globalement la même séquence le long de chacune des séries à l'exception de La, Mn et des éléments magnétiques (Fe et Co) (Tab. 1.1). C'est Friedel qui le premier a suggéré que les stabilités relatives des structures cristallographiques le long d'une série étaient contrôlées par le remplissage de la bande d étroite [Fri64, Fri69]. Par conséquent, depuis de nombreuses années, l'approximation des Liaisons Fortes a permis d'étudier avec succès les stabilités relatives des métaux de transition. En particulier, la différence d'énergie entre les deux structures compactes le long

d'une série a été étudiée par différentes méthodes :

- (i) par des calculs approximés dans l'espace réciproque [Pet70, Pet72, Pet77],
- (ii) par une étude de l'environnement local d'un atome développée jusqu'au 4ième moment de la densité d'états locale [DCL71]
- (iii) et par des calculs en récursion [PSGD79, BP84, Leg85, GPF88].

La différence d'énergie entre la structure CC et les structures compactes a été calculée avec le même type de modèle énergétique où on ne considère que les interactions entre premiers voisins pour les structures compactes [Pet72, TD85, GPF88]. Les premiers calculs complets *ab initio* LDA de différences d'énergies structurales ont été réalisés par Skriver [Skr85] avec la technique LMTO-ASA. Pendant longtemps, la différence d'énergie entre structures compactes (de l'ordre du dixième d'eV) était du même ordre de grandeur que la précision absolue des méthodes premiers principes. La précision atteinte est maintenant de l'ordre du centième d'eV [PMP90]. Paxton *et al.* ont confirmé les résultats de Skriver pour la série *3d* en utilisant une technique Full Potential LMTO [PMP90].

1.5.1.1 Prédiction du comportement global des stabilités

• Stabilité HC-CFC

Ducastelle et Cyrot-Lackmann ont montré la connection directe entre les moments et la topologie d'un réseau [DCL71]. Les deux structures CFC et HC peuvent être décrites par des empilements périodiques de plans compacts, ABCABC... pour la structure CFC et ABABAB... pour la structure HC. Un modèle énergétique ne considérant que les interactions premiers voisins ne distingue ces deux structures qu'à partir du 4-ième moment de la densité d'états puisqu'il faut parcourir au minimum un chemin de 4 sauts pour reconnaître la différence entre les deux types d'empilement. Donc, d'après le théorème des moments (Chap. 1.4.1), la différence d'énergie entre les deux structures compactes s'annule au moins 2 fois sur le support de bande en dehors des extrémités.

• Stabilité CC-Structure compacte

La séparation très sensible des états liants et antiliants par la présence d'un pseudo-gap dans la densité d'états permet de prévoir que la structure CC sera plus stable que les structures compactes en centre de bande [Fri69]. Or le pseudo-gap commence à apparaître au 5ième moment et est clairement présent au 6ième moment de la densité d'états (fig. 1.13). On

peut donc s'attendre à ce que la distinction entre la structure CC et les structures compactes ne soit nette qu'à partir du 5^{ème} ou 6^{ème} moment.

1.5.1.2 Représentation des stabilités relatives

Les paramètres du modèle énergétique sont ajustés sur la structure CFC. La condition de pression nulle fixe la distance premiers voisins pour les structures HC et CC. Le calcul des différences d'énergie entre structures est effectué à nombre d'électrons d constant. La

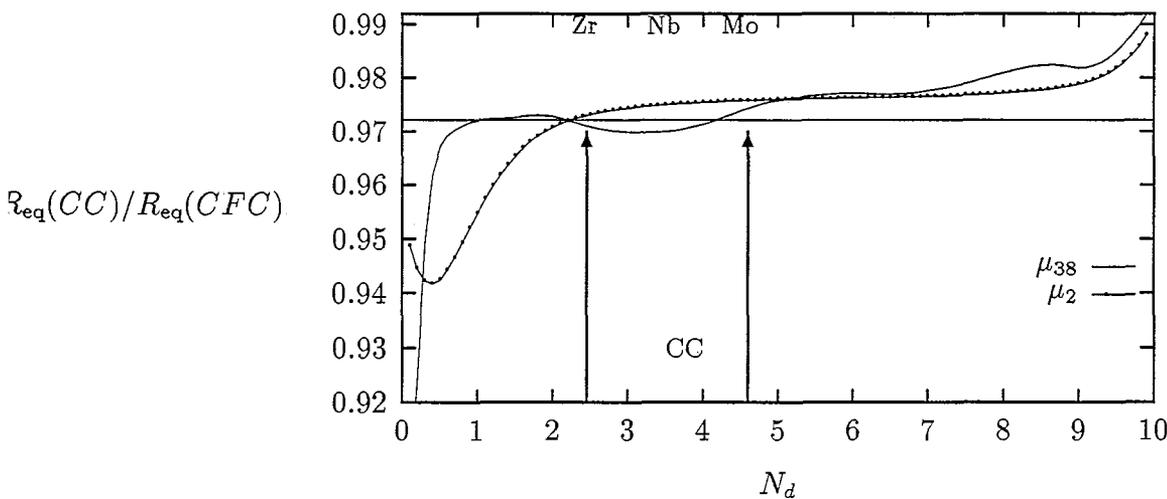


FIG. 1.20 - Convergence en fonction des moments de la distance premiers voisins d'équilibre de la structure CC par rapport à la distance premiers voisins de la structure de référence CFC pour des interactions premiers et seconds voisins pour les deux structures. Comparaison de cette distance d'équilibre avec la valeur $R(CC)=0.972R_{eq}(CFC)$ correspondant à la condition de volume atomique constant entre les deux structures. qR_o est égal à 3.

distance d'équilibre entre premiers voisins du CC (fig. 1.20) est assez proche de la valeur $R = 2^{-5/6}\sqrt{3}R_o(CFC)$ qui correspond à la distance entre premiers voisins lorsque le volume atomique du CC est égal au volume atomique des structures compactes. Donc l'approximation qui consiste à supposer que la distance d'équilibre entre premiers voisins est toujours reliée par ce quotient aux distances entre premiers voisins des structures compactes [TD85] fournit un résultat très proche du résultat exact. Ce rayon d'équilibre a été obtenu par un développement limité de l'énergie en fonction de la distance entre premiers voisins jusqu'au troisième ordre autour de la distance d'équilibre entre premiers voisins de la structure CFC. Etant donné l'important écart du rayon d'équilibre déduit de ce développement limité avec

le rayon d'équilibre CFC en début de bande, les résultats en tout début de bande ne sont pas valables. Au second moment la distance proche voisins d'équilibre de l'HC est égale à celle du CFC, (ce résultat ne serait plus valable si le modèle comprenait les interactions aux troisièmes voisins). Nous supposons que cette égalité est conservée aux moments ultérieurs.

Le rapport c/a des structures HC est supposé idéal. D'après Paxton *et al.* la variation d'énergie entre une structure HC avec un rapport c/a idéal et une structure HC avec son rapport c/a d'équilibre est de l'ordre du centième d'eV par atome [PMP90]. L'hypothèse qui consiste à adopter un rapport c/a idéal pour toutes les structures HC peut provoquer des erreurs de l'ordre de 1% en moyenne pour la différence d'énergie CC-HC et de l'ordre de 10% pour la différence d'énergie HC-CFC.

- **Stabilités relatives le long de la série $4d$**

Les tendances sont globalement en accord avec les tendances expérimentales (fig. 1.21). La présence d'une petite zone de stabilité de la structure CFC en milieu de bande est en contradiction avec les observations expérimentales. Celle-ci peut être expliquée par la faible différence d'énergie mise en jeu entre les structures CFC et HC dans cette zone de remplissage en électrons (autour de $N_d = 5$). Par conséquent, dans cette zone, la stabilité relative des deux structures compactes dépend beaucoup des paramètres du modèle.

Malgré le peu de confiance que nous accordons au modèle en fin de bande, la structure CFC stable expérimentalement est aussi la plus stable d'après nos calculs. Mais cette zone de stabilité est très fragile et dépend sensiblement des paramètres du modèle.

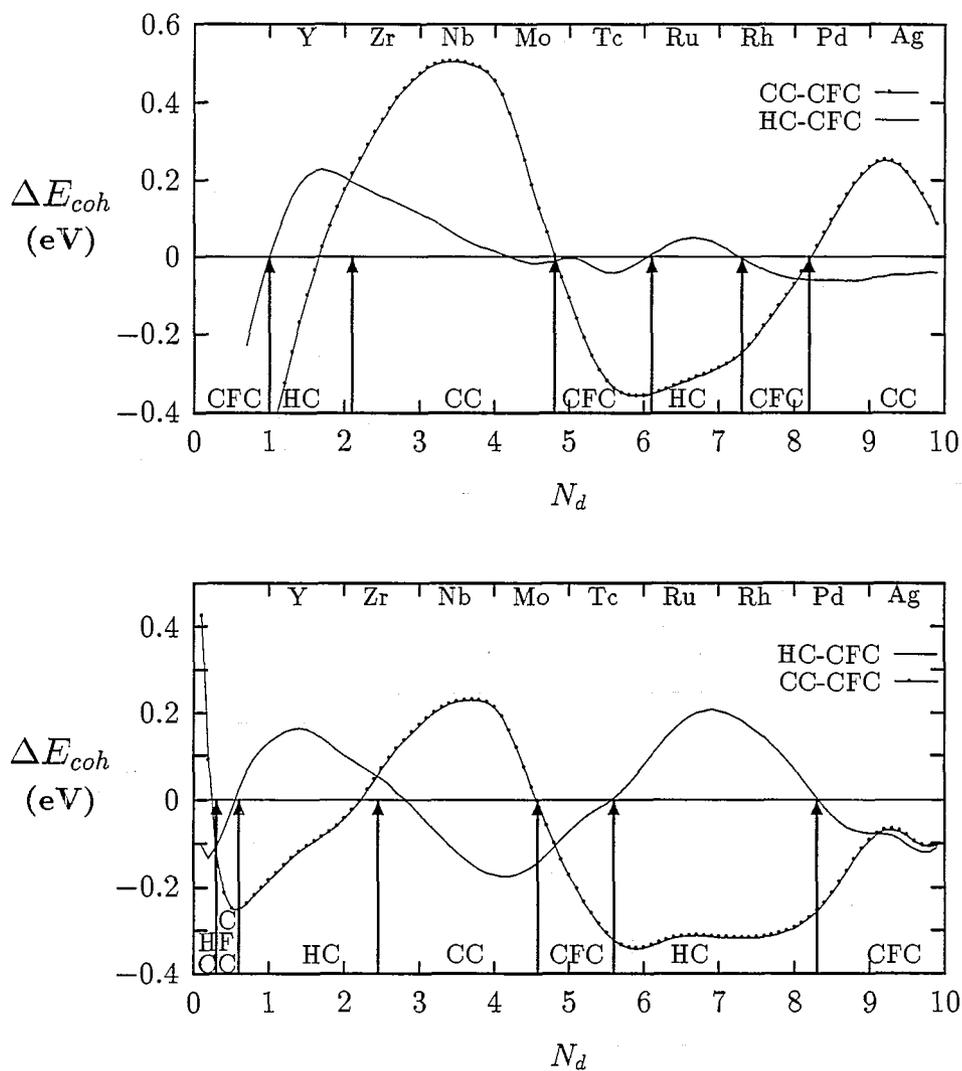


FIG. 1.21 - Stabilités relatives le long de la série avec interactions entre premiers et seconds voisins pour la structure CC et (a) interactions entre premiers voisins pour les deux structures compactes, (b) interactions entre premiers et seconds voisins pour les deux structures compactes. qR_o est égal à 3.

• Influence des paramètres

Les principales tendances ne sont pas modifiées quand on fait varier la valeur des paramètres. L'augmentation du paramètre qR_o "creuse" l'allure des courbes en accentuant les écarts d'énergies et stabilise la structure CC aux dépens de la structure CFC en fin de bande. Nous rappelons qu'en fin de bande, la valeur du paramètre qR_o doit être proche de 3.5 (Chap. 1.4.3).

Très souvent dans les modèles de Liaisons Fortes, seuls les premiers voisins sont pris en compte dans les structures compactes (CFC et HC). Le fait d'ajouter des interactions aux second voisins pour les structures compactes augmente leur énergie de cohésion d'une quantité comparable à la différence d'énergie HC-CFC. Legrand insitait déjà dans sa thèse sur le rôle non négligeable des interactions entre seconds voisins dans la différence d'énergie des structures compactes qui permettait de reproduire des valeurs plus proches de l'expérience pour la colonne du ruthenium [Leg84] et de mieux stabiliser les éléments HC des groupes III B et IV B (Y, Zr pour la série $4d$). Les interactions entre seconds voisins des structures compactes ont tendance à augmenter les zones de stabilités de ces deux structures vis à vis de la structure CC. Ceci peut être expliqué avec un argument au second moment. Les interactions entre seconds voisins des structures compactes inversent la différence du nombre de voisins entre les deux structures :

$$N_{\text{voisins}}(\text{CC}) - N_{\text{voisins}}(\text{CFC}) = 14 - 12 \rightarrow N_{\text{voisins}}(\text{CC}) - N_{\text{voisins}}(\text{CFC}) = 14 - 18$$

La différence d'énergie CFC-CC au second moment passe ainsi d'une valeur positive à une valeur négative sur une large partie de la série (figs. 1.23 1.23). La valeur négative (fig. 1.23) décale toutes les courbes vers le bas et tend à diminuer la stabilité de la structure CC par rapport aux structures compactes. Les calculs qui ne considèrent que les interactions premiers voisins pour la structure CFC prédisent la stabilité de la structure CC en fin de bande [Tur84] (fig. 1.21)

Nous profitons de cette remarque pour souligner le comportement radicalement différent du modèle énergétique développé au second moment avec le même modèle développé au 6ième moment. Au second moment les séquences de stabilités expérimentales ne sont pas du tout reproduites et le nombre de voisins considérés peut inverser totalement les tendances : la structure CC stable pour des interactions entre premiers voisins dans le CFC devient défavorable pour des interactions entre seconds voisins quel que soit le remplissage. Pour ajuster des potentiels empiriques de type "second moment", on joue souvent sur le nombre de voisins considérés pour stabiliser une structure par rapport à une autre [WM90]. Cette même séquence calculée avec des moments d'ordre supérieur (cf ci-dessous), n'est pas modifiée par le nombre de voisins (à l'exception de la zone de stabilité très fragile du CFC en fin de

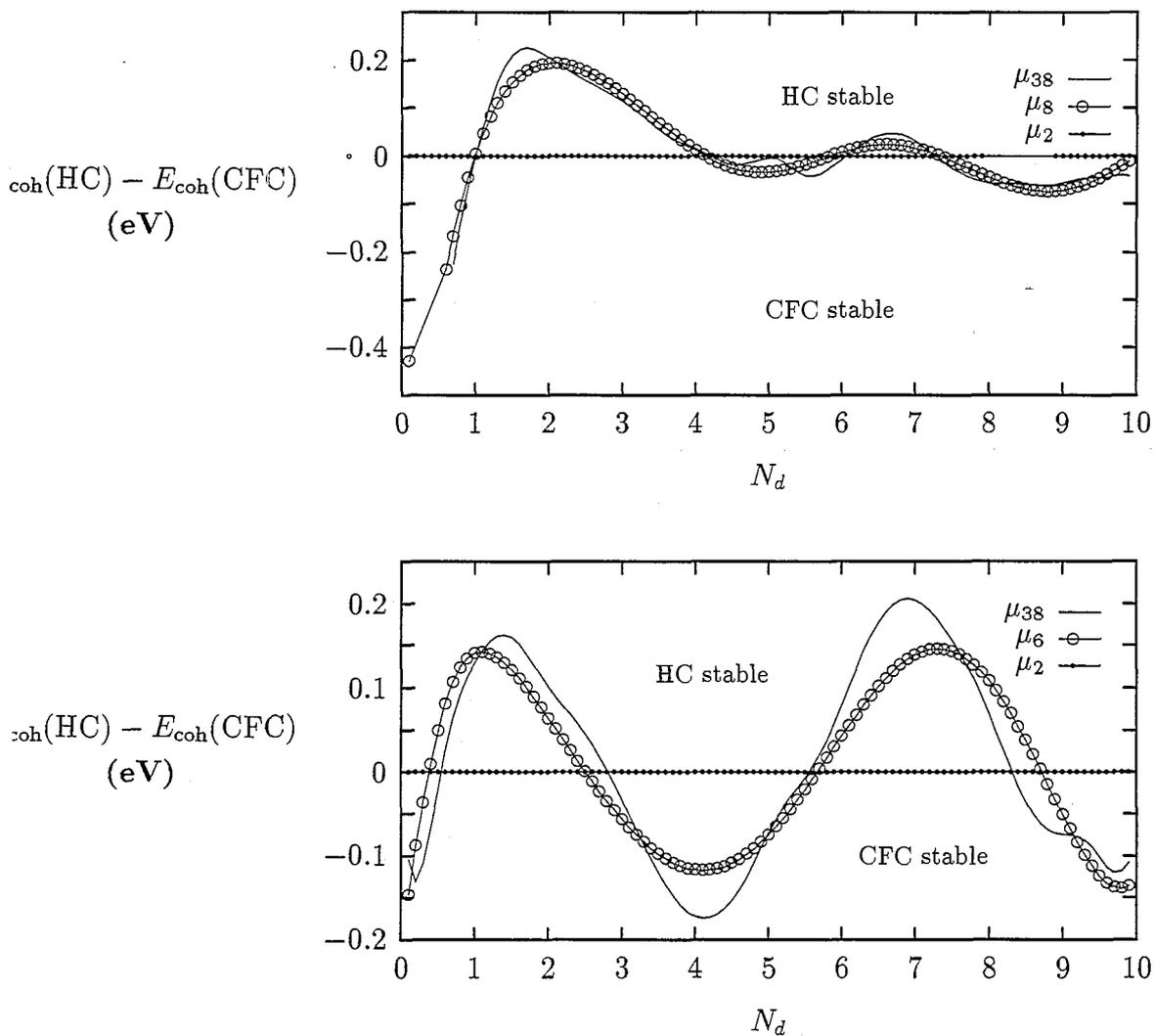


FIG. 1.22 - Convergence en fonction des moments de la différence d'énergie CFC-HC avec (a) interactions premiers voisins pour les deux structures, (b) interactions premiers et seconds voisins pour les deux structures.

bande). Ces propriétés structurales sont des propriétés intrinsèques du modèle et sont peu sensibles aux paramètres, du moins pour les tendances qualitatives.

• Influence des moments sur les stabilités relatives

D'après le chapitre 1.5.1.1, nous nous attendons à ce que les différences d'énergie soient qualitativement correctes à partir du 4^{ème} moment pour les structures CFC-HC et à partir du 5^{ème} ou 6^{ème} moment pour les structures CC-CFC. Il a été montré [PSGD79, BP84, TD85, GPF88] qu'un modèle énergétique développé jusqu'au 4^{ème} moment n'était pas adéquat pour prédire les bonnes tendances le long d'une série. Turchi *et al.* [TD85], par une étude de convergence de la stabilité relative CC(interactions 1ers et 2ds voisins)-CFC(interactions 1ers voisins) en utilisant un développement en perturbation au premier ordre de l'énergie, ont conclu que les tendances étaient correctement reproduites à l'aide du 5^{ème} moment. De même ils expliquent que la différence de topologie entre les structures compactes est surtout significative au 5^{ème} moment pour des interactions premiers voisins. Legrand [Leg85] a montré qu'il était nécessaire d'utiliser 6 moments de la densité d'états pour décrire l'énergie de faute d'empilement dans la structure HC à 10% près.

Comme prévu la différence d'énergie CC-CFC converge au bout du 5^{ème} moment (fig. 1.23). La différence d'énergie CFC-HC, qui est plus faible et qui est due à des différences de moments d'ordre supérieur à μ_3 , ne converge qu'au bout du 8^{ème} moment (fig.1.22). Si nous ajoutons les interactions seconds voisins pour les structures compactes, la convergence du calcul d'énergie est plus lente pour la différence CC-CFC (μ_7 pour un bon accord quantitatif et μ_6 pour un accord qualitatif des zones de stabilité) et plus rapide pour la différence CFC-HC (μ_6). (figs. 1.23, 1.22).

1.5.2 Stabilité relative CFC/CC en fin de bande

La stabilité de la structure CC en milieu de bande est une propriété intrinsèque de ce type d'approche énergétique et ne dépend pas des paramètres. Par contre, il nous semble nécessaire de faire le point sur la compétition des deux structures CC et CFC en fin de bande. Le nombre de voisins considérés et le type de décroissance des intégrales de sauts (paramètre q) semblent jouer un rôle déterminant sur l'issue de cette compétition. La structure CC est stable dès que le rôle des seconds voisins est atténué (qR_o fort) ou éliminé.

• Intégrales de sauts

Le fait de ne tenir compte que des interactions entre premiers et seconds voisins suppose que les intégrales de sauts s'annulent entre les seconds et troisièmes voisins de chacune des structures (par exemple pour un rayon de coupure, $R_c = 1.55R_o(\text{CFC})$). Or une intégrale

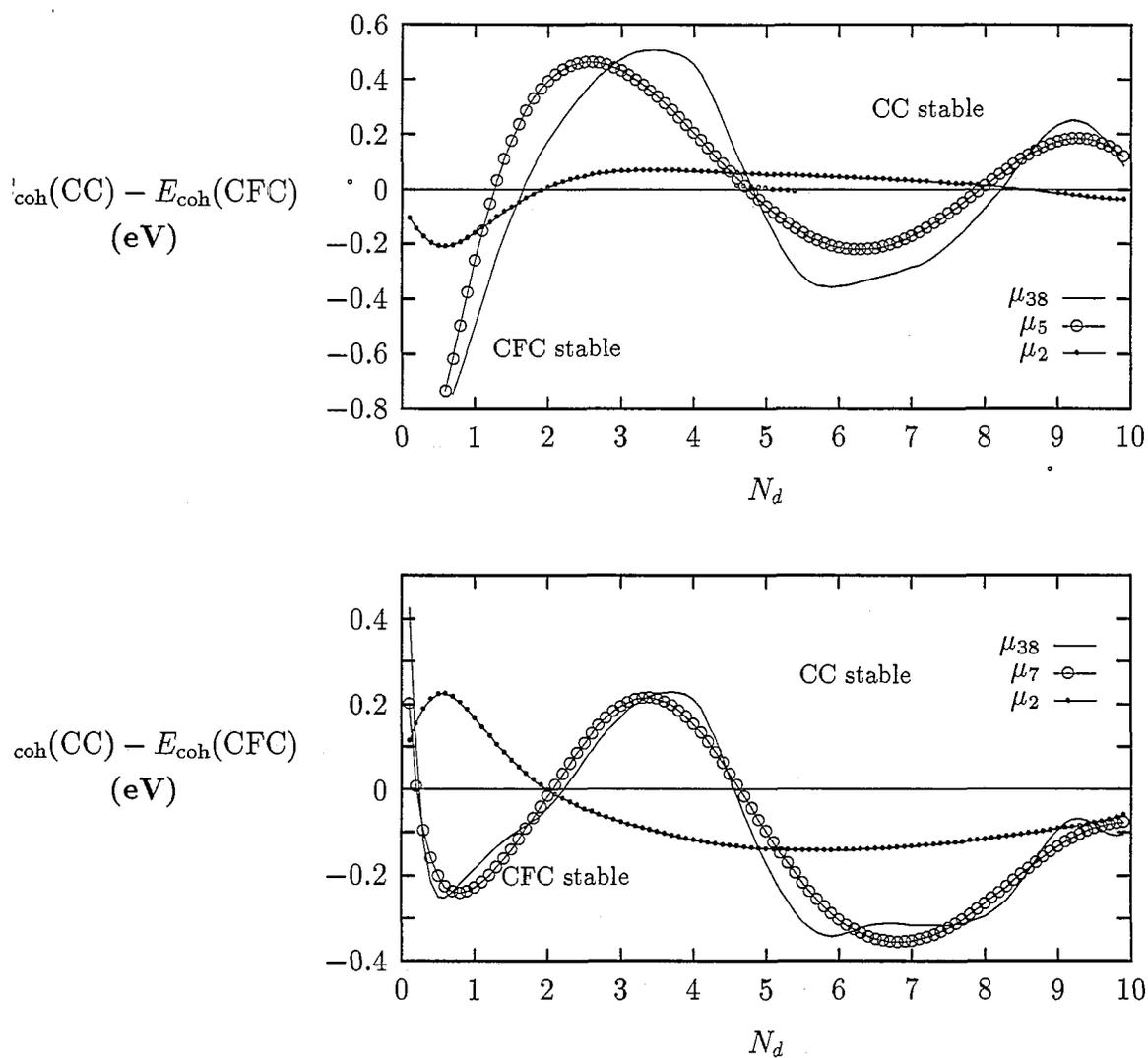


FIG. 1.23 - Convergence en fonction des moments de la différence d'énergie CFC-CC avec (a) interactions premiers et seconds voisins pour la structure CC et premiers voisins pour la structure CFC et (b) interactions premiers et seconds voisins pour les deux structures.

de saut de type exponentiel ne peut s'annuler que si on impose un saut discontinu. Ce type de discontinuité constitue un handicap important pour toute simulation numérique où les atomes s'écartent de leur position d'équilibre à température et pression nulles et franchissent cette discontinuité. Pour simuler une transition continue entre la structure CFC et CC il faudrait soit augmenter considérablement le nombre de voisins considérés puisque la forme exponentielle des intégrales de sauts converge très lentement vers 0, soit modifier la forme analytique des intégrales de sauts pour converger plus rapidement vers 0. Dans les deux cas, le rôle des seconds voisins est amoindri et nous nous attendons à ce que la structure CC devienne la structure stable du modèle énergétique.

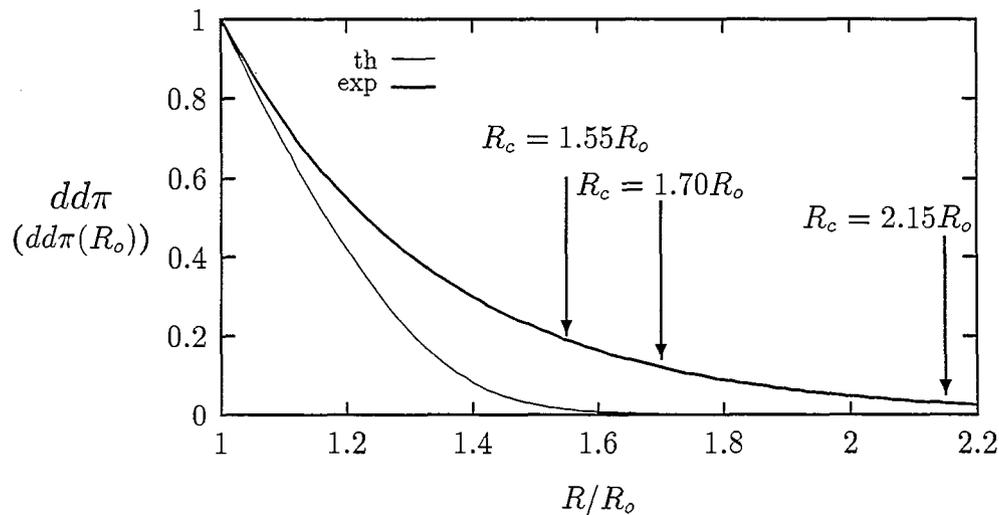


FIG. 1.24 - Décroissance des intégrales de sauts exponentielles (cf éq. 1.7) et hyperboliques (cf éq. 1.49).

• 4 modèles énergétiques

Nous comparons 4 modèles énergétiques. Les deux premiers sont définis par des intégrales de sauts de type exponentiel avec 2 rayons de coupure différents (fig. 1.24) :

- (i) $R_c = 1.55R_o^{\text{CFC}}$, i. e., 18 voisins (1^{ers} et 2^{sd} voisins) pour la structure CFC et 14 voisins (1^{ers} et 2^{sd} voisins) pour la structure CC.
- (ii) $R_c = 2.15R_o^{\text{CFC}}$, i. e., 54 voisins (4 couches) pour la structure CFC et 58 voisins pour la structure CC (5 couches).

Les deux autres modèles introduisent un nouveau type d'intégrales de saut définies ci-dessous, avec 2 rayons de coupure différents (fig. 1.24) :

- (i) $R_c = 1.55R_o^{\text{CFC}}$, i. e., 18 voisins pour la structure CFC et 14 voisins pour la structure CC.
- (ii) $R_c = 1.7R_o^{\text{CFC}}$, i. e., 18 voisins pour la structure CFC et 26 voisins (3 couches) pour la structure CC.

Ces nouvelles intégrales de saut de type "tangente hyperbolique" sont définies par :

$$dd\lambda(r_{ij}) = \frac{1}{dd\lambda(R_o)} dd\lambda_o \times \exp\{-q \times r_{ij}\} [1 - th\{(r_{ij}/R_o - 1.3)/0.2\}] \quad (1.49)$$

$$\lambda = \sigma, \pi, \delta$$

Le paramètre qR_o est posé égal à 3 pour les 4 modèles. Le remplissage en électrons est fixé à 9 et tous les calculs d'énergie en récursion sont développés jusqu'au 7ième moment, moment où la différence d'énergie CFC-CC a convergé (fig. 1.23). Les paramètres du modèle énergétique avec "intégrales de sauts exponentiels" et interaction aux second voisins, sont ajustés sur la structure CFC et gardés constants pour le modèle avec "intégrales de sauts exponentielles" et interaction jusqu'aux sixième voisins ($R_c = 2.15R_o(\text{CFC})$) et pour les 2 modèles avec "intégrales de sauts hyperboliques". Le volume d'équilibre des 4 modèles énergétiques étant presque égal, on ne procède à aucun réajustement du volume d'équilibre.

• Transformation de Bain

Nous déformons la structure de départ CFC selon la transformation de Bain :

$$\begin{cases} x' = x/(1 + \varepsilon)^2 \\ y' = y(1 + \varepsilon) \\ z' = z(1 + \varepsilon) \end{cases}$$

les coordonnées étant exprimées dans la base orthonormée standard de la structure CFC.

La structure CFC devient CC pour $\varepsilon = 0.122$ et la distance premier voisin du CC correspond à celle qui conserve le volume atomique entre les deux structures, ($R(\text{CC}) = 0.97208R_{\text{eq}}(\text{CFC})$). Cette distance premiers voisins est très proche de la distance d'équilibre (fig. 1.20).

La variation d'énergie développée au second ordre autour de la structure d'équilibre CFC permet de relier la courbure de l'énergie en fonction du taux de transformation ε à la constante élastique C' (figs. 1.25 et 1.26).

$$\begin{aligned}
E_{\text{coh}}/\Omega &= E_{\text{coh}}(R_o)/\Omega + 0.5C_{11}(-2\varepsilon)^2 + 0.5C_{22}\varepsilon^2 + 0.5C_{33}\varepsilon^2 + C_{12}(-2\varepsilon)(\varepsilon) + C_{23}\varepsilon^2 \\
&= E_{\text{coh}}(R_o)/\Omega + 0.5(6C')\varepsilon^2
\end{aligned}$$

Le même développement autour de la structure CC aurait pu être écrit.

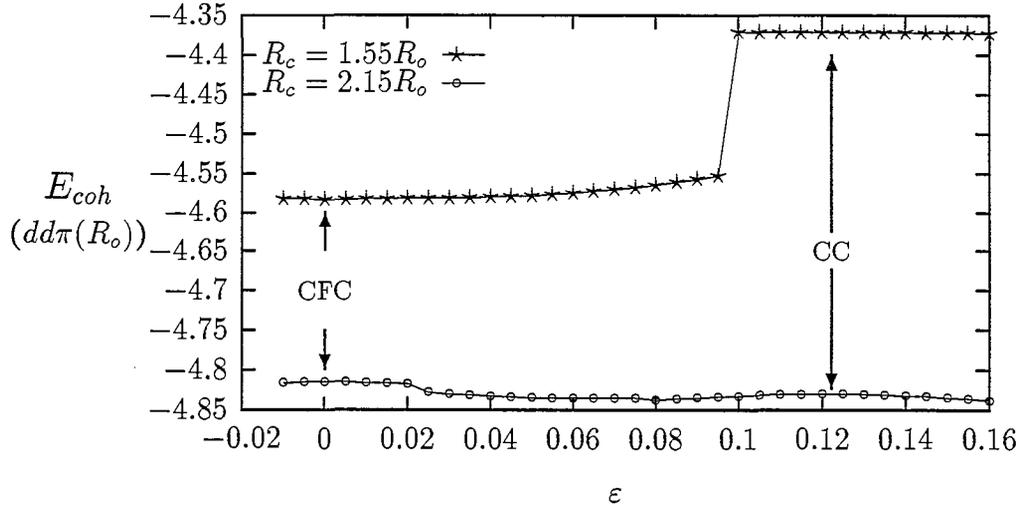


FIG. 1.25 - Transition de phase CFC-CC calculée avec les intégrales de sauts de type exponentiel

- Conclusion
- Intégrales de sauts de type exponentiel

Le modèle énergétique avec interactions aux seconds voisins ($R_c = 1.55R_o$) donne une variation de l'énergie le long du chemin de transformation *a priori* peu physique avec une forte discontinuité. Les calculs *ab initio* de Wills *et al.* [WESB92] montrent qu'il n'y a pas *a priori* de "sauts" de l'énergie le long de la transformation. L'augmentation du rayon de coupure ($R_c = 2.15R_o$) efface presque complètement la discontinuité, stabilise les deux structures et annule pratiquement la différence d'énergie CFC-CC.

En fin de bande, le modèle est surtout sensible à des "effets du second moment". En effet, la structure qui comprend le plus d'interactions est toujours la structure la plus stable et quand la différence relative est faible, les énergies de cohésion des 2 structures sont pratiquement indiscernables ($R_c = 2.15R_o$).

- Intégrales de sauts de type tangente hyperbolique

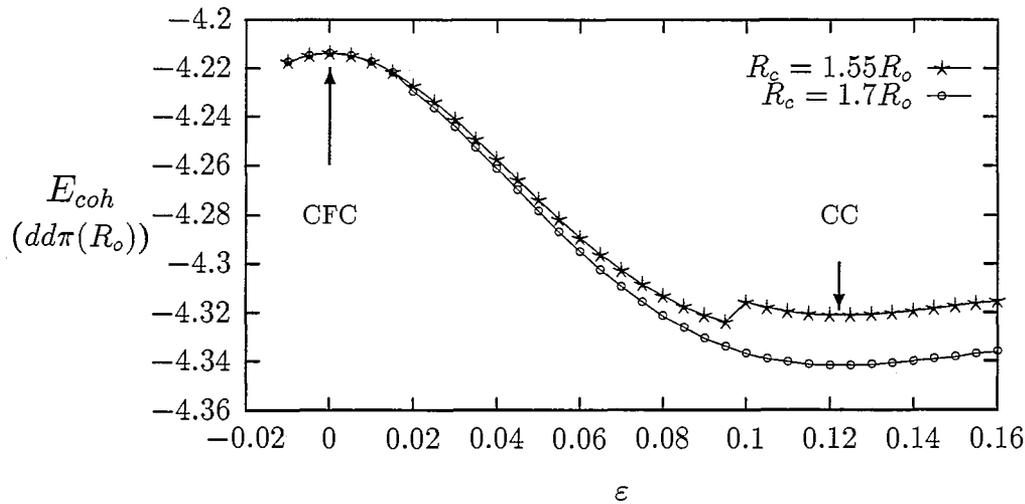


FIG. 1.26 - Transition de phase CFC-CC calculée avec les intégrales de sauts de type tangente hyperbolique

La convergence des intégrales de sauts en fonction du rayon de coupure est beaucoup plus rapide et il suffit de tenir compte des 3^{èmes} voisins ($R_c = 1.7R_o$) pour avoir une transition continue. Avec ce type de modèle, la structure CC est clairement la plus stable. Cette tendance est encore principalement due à un effet du second moment. En effet, compte tenu de la bonne convergence des intégrales de sauts, les premiers voisins de la structure compacte CFC (12 voisins) et les premiers et seconds voisins (très proches des premiers voisins) de la structure CC ($8+6=14$ voisins) contribuent principalement à la différence d'énergie. C'est donc là encore par un "effet du μ_2 " que la structure CC l'emporte.

- Conclusion

Cette étude montre que ce modèle ne peut traiter correctement la fin de bande. En effet, si on opte pour une décroissance des intégrales de saut qui annule presque les discontinuités au rayon de coupure (non physiques), alors la structure CC est toujours plus favorable énergétiquement que la structure CFC. Cette défaillance du modèle en fin de bande provient sans doute du fait que seules les orbitales d sont traitées. Il faudrait introduire les électrons s et p dont la contribution à l'énergie de cohésion n'est pas négligeable en début et en fin de bande.

1.6 Conclusions et perspectives

Compte tenu de l'extrême simplicité de la procédure d'ajustement adoptée, le modèle énergétique n'est certainement pas optimisé pour un élément spécifique. L'optique est plutôt d'observer les tendances en fonction du remplissage en électrons et d'utiliser les résultats comme un guide pour de futurs ajustements pour un élément particulier.

On peut s'interroger sur le caractère prédictif de ce type de modèle. Nous avons déjà montré sur l'étude des stabilités relatives que l'essentiel de la physique est contenu dans ce modèle pour reproduire la séquence des structures cristallographiques des métaux de transition le long d'une série. Les tendances dépendent peu des paramètres du modèle. Mais la forte sensibilité des résultats aux paramètres ne nous permettent pas d'être quantitativement prédictifs sur les différences d'énergies et sur les remplissages en électrons délimitant chaque zone de stabilité.

Cette première étude des stabilités relatives nous a confronté aux principales faiblesses de ce modèle qui sont :

- Approximation des orbitales d

La simplification de ne traiter que les électrons d se révèle être très mauvaise pour la description de la cohésion des éléments qui ont leur couche d soit presque vide soit presque pleine. Par conséquent, les résultats du modèle en début et fin de bande sont peu fiables. Nous avons déjà constaté que les stabilités relatives étaient mal reproduites en fin de bande. De plus, les valeurs de l'unité d'énergie du modèle $dd\pi(R_o)$ fixées par l'énergie de cohésion expérimentale sont artificiellement hautes pour les extrémités de la bande ($N_d < 1$ et $N_d > 9$) (fig. 1.19).

- La forme analytique des intégrales de saut

Pour simuler une transition continue CFC-CC, nous avons dû modifier le modèle énergétique et nous avons montré comment le simple fait de modifier la forme analytique des intégrales de sauts ou d'augmenter le nombre de voisins en interaction, pouvait inverser les tendances des stabilités relatives. Mais cet effet spectaculaire est localisé autour de la fin de bande, zone où le modèle énergétique s'avère être peu fiable. Les résultats sur les constantes élastiques présentés avec des intégrales de saut de forme exponentielle ne subissent pas de modifications importantes quand on utilise ces intégrales de sauts, puisque l'allure des constantes élastiques dépend surtout de la valeur des intégrales de sauts et de leurs dérivées à la distance premiers voisins et ces valeurs sont des constantes d'un modèle à l'autre.

Chapitre 2

Constantes élastiques

2.1 Introduction

Lorsqu'on exerce une contrainte sur un cristal, celui-ci se déforme ; si le cristal reprend sa forme initiale lorsque la contrainte est relâchée, la déformation est dite élastique. Dans le domaine élastique des petites déformations, la déformation est proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hook. Le rapport de la contrainte sur la déformation est appelé constante élastique. Le calcul des constantes élastiques permet d'explorer le modèle dans des régions proches de la position d'équilibre des atomes.

- **Stabilité du cristal**

Les constantes élastiques définissent la stabilité mécanique du cristal. En effet les constantes élastiques, qui correspondent à des dérivées secondes partielles de l'énergie par rapport aux déformations homogènes, fournissent un développement au second ordre de l'énergie de cohésion du cristal par rapport aux déformations homogènes. Pour que le cristal soit stable, il faut qu'il soit situé dans un puits de potentiel ; ceci implique que l'écart au point d'équilibre est toujours positif. La fonction de l'énergie de cohésion est définie positive, si et seulement si les valeurs propres de la matrice des constantes élastiques associée au cristal sont positives [BH54, Cow76].

Pour les cristaux cubiques, il y a trois valeurs propres distinctes :

- $B = C_{11} + 2C_{12}$ qui correspond à un changement de volume (module de compressibilité),
- $2C' = C_{11} - C_{12}$ qui correspond à une contraction selon un des axes du cube et à une élongation selon un autre axe (appelée déformation tétragonale). Cette déformation à volume constant est un cisaillement pur.

- C_{44} qui correspond à une élongation ou une contraction selon la direction $\langle 1, 1, 1 \rangle$ du cube (appelée déformation trigonale). Cette déformation à volume constant est un cisaillement pur.

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, il y a cinq valeurs propres distinctes :

- $1/2(C_{11} + C_{33} + C_{12} \pm \sqrt{(C_{11} + C_{33} + C_{12})^2 - 4C_{11}C_{33} - 4C_{12}C_{33}})$
- C_{66} correspond à une déformation romboédrique. Cette déformation à volume constant est un cisaillement pur.
- $2C_{66} = C_{11} - C_{12}$
- C_{44} correspond à une déformation monoclinique, Cette déformation à volume constant est un cisaillement pur.

Pour que le cristal soit stable mécaniquement, il faut que ces 5 valeurs propres soient positives. On peut montrer que ces conditions impliquent que [FH73] :

- $B = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}) > 0$. Cette constante élastique est le module de compressibilité.
- $C_{44} > 0$
- $C_{66} > 0$
- $C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} > 0$. Cette constante élastique correspond à une modification du rapport c/a à volume constant.

Les constantes élastiques donnent les premières indications sur la stabilité du cristal vis à vis des transformations de phases. Nous montrons dans le chapitre 4 que les énergies de formation et de migration des défauts des métaux de transition sont étroitement liées à leurs propriétés élastiques. Par conséquent les propriétés élastiques constituent un des points essentiels de la caractérisation du matériau.

Le calcul des constantes élastiques peut être considéré comme une procédure d'ajustement des paramètres du modèle énergétique sur les propriétés élastiques expérimentales du matériau. Ici nous avons plutôt considéré ce calcul comme un moyen de tester le modèle énergétique.

Les données expérimentales sur les constantes élastiques sont nombreuses et précises. Elles constituent un point de référence sûr pour les simulations en matériaux. L'étude des alliages binaires de métaux de transition voisins dans le tableau de Mendeleïev permet, sous l'hypothèse d'un décalage de bande rigide, d'avoir des constantes élastiques pour des remplissages en électrons intermédiaires [SF81].

L'énergie de cohésion et le module de compressibilité ont une variation régulière et de type parabolique le long d'une série de transition. Ces grandeurs dépendent peu de la structure cristallographique et des détails de la densité d'états. En revanche, les résultats expérimentaux mettent en évidence des "variations importantes et accidentées" des constantes élastiques de cisaillement en fonction de la composition des alliages. Ces variations sont spectaculaires pour les constantes élastiques C' des structures cubiques qui sont caractérisées par un fort durcissement entre Nb et Mo pour la structure CC et entre Pd et Ag pour la structure CFC [SF81].

La forte dépendance des constantes élastiques de cisaillement pur à la structure électronique a déjà été relevée et étudiée en détail dans les structures CC. De nombreuses études se sont intéressées aux propriétés élastiques des alliages Zr-Nb-Mo, tant du point de vue expérimental que théorique. En particulier le lien entre les propriétés élastiques et la topologie de la surface de Fermi a été souligné [ADP⁺78, KMF79, BSW⁺81, OS83].

Les résultats de notre modèle pour la structure CFC peuvent être comparés à des calculs *ab initio* [WESB92, SEWB93a, CWSW94]. Mais aucun calcul en Liaisons Fortes comprenant une partie répulsive n'a été présenté avant ce travail pour cette structure. Seul, un calcul en récursion de Pettifor et Roy donne la variation en fonction du remplissage en électrons de la partie bande de la constante élastique C' du CFC [PR78].

La structure HC n'a jamais été traitée avec un modèle énergétique contenant davantage d'information sur la structure électronique que le second moment de la densité d'états. Nous tenons compte également de la "contribution de relaxation" intervenant dans certaines déformations homogènes de la structure HC. En effet, lorsqu'on applique une déformation homogène à un cristal contenant plus d'un atome par maille élémentaire (2 dans le cas de la structure HC), il peut s'en suivre une relaxation du motif. Pour calculer la constante élastique correspondante, on peut donc, à déformation homogène fixée, minimiser l'énergie par rapport aux déplacements relatifs des sous-réseaux. Il est cependant préférable de se ramener à des calculs de type constante élastique sans relaxation. Le formalisme général, présenté dans le paragraphe suivant, a été développé par Martin [Mar75].

Dans l'article que nous introduisons ci-dessous, sont présentées les propriétés élastiques des structures compactes calculées dans l'espace réciproque et dans l'espace réel avec la méthode de récursion. Un complément sur l'influence du paramètre qR_o sur les constantes

élastiques est ajouté à l'article. Nous exposons ensuite les résultats obtenus pour la structure CC.

2.2 Article: Tight binding calculation of the elastic constants...

Après une brève introduction, nous reproduisons tel quel, l'article que nous avons soumis à la revue "Physical Review" [NW95]. Nous avons seulement modifié le système de références pour l'adapter à celui du manuscrit.

Nous avons choisi de présenter les constantes élastiques C' et C_{44} pour la structure CFC, car celles-ci sont directement reliées aux instabilités mécaniques du cristal. Pour la structure HC, nous avons sélectionné les constantes élastiques C_{44} et C_{66} parmi celles qui donnent les instabilités du cristal. En effet ces deux constantes se distinguent vraiment de l'allure de "type parabolique" du module de compressibilité. De plus nous avons choisi de présenter les constantes C_{11} , C_{33} qui sont souvent mesurées expérimentalement.

La représentation des constantes élastiques en fonction du remplissage en électrons permet de montrer :

- le bon accord qualitatif avec les points expérimentaux et les calculs *ab initio*. En particulier, le modèle donne une valeur négative de la constante C' du CFC pour les éléments des colonnes V et VI qui sont stables dans la structure CC et un fort durcissement de cette même constante culminant à $N_d \simeq 7$. Ces fortes variations sont en très bon accord avec les calculs *ab initio* et les valeurs expérimentales exceptionnellement élevées pour Rh et Ir.
- l'écart au comportement parabolique donné par un modèle approximé au second moment. Cet écart suit toujours la même séquence en fonction du remplissage en électrons, durcissement-adoucissement-durcissement-adoucissement par rapport à la courbe du second moment. La différence avec l'approximation du second moment est particulièrement importante pour les constantes élastiques de cisaillement pur, C_{44} et C_{66} pour l'HC et C' et C_{44} pour le CFC. En particulier, un modèle énergétique au second moment ne permet pas de reproduire le fort durcissement de la constante C' de Rh et Ir.
- la bonne reproduction des tendances des constantes élastiques avec une approximation du 5ième moment de la densité d'états.

- le caractère très structuré des constantes élastiques avec l'apparition de singularités directement reliées aux singularités de la densité d'états.

The elastic constants of face-centered cubic and hexagonal close-packed structures are calculated within an empirical tight-binding d -band model. The variation with band-filling of the shear elastic constants is in contrast with the roughly parabolic behavior of bulk modulus, cohesive energy and atomic volume. The general trends are in very good agreement with available experimental and *ab initio* data. In particular the model accounts for the anomalous stiffening of C' and C_{44} observed experimentally in Rh and Ir, as well as the negative value of C' for elements of group 5 and 6 in the hypothetical fcc-structure as predicted by *ab initio* calculations. Using the recursion method we show that these trends are reproduced within the fifth-moment approximation of the density of states. Pronounced minima are the other main features in the elastic-constant curves. They occur when the Fermi level passes through sharp peaks in the density of states and are due to strain-splitting effects.

Introduction

Many physical properties have a simple and systematic variation across the transition-metal series, i.e. as functions of the number of valence d -electrons N_d . Most of these trends are given by tight-binding (TB) d -band models [Fri69]. In particular the bell-shape behaviors of the cohesive energy E_{coh} and bulk modulus B with a maximum approximately in the middle of the series are correctly predicted by these models and are the result of a progressive filling of d states, which are bonding in the first half of the band and antibonding in the second half [Fri69, Duc70, Duc91]. TB models are also successful in predicting qualitatively the roughly parabolic behavior of equilibrium atomic volume Ω , but with a minimum approximately where E_{coh} has a maximum, [Duc70, Duc91, Pet87] and surface energies [Fri80].

The behavior of shear elastic constants is in contrast with the clear parabolic trends of E_{coh} , B and Ω . This is illustrated by the highly anomalous behavior of the tetragonal shear constant $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ compared to B , in both the body-centered cubic (bcc) and face-centered cubic (fcc) structures. In the bcc structure C'/B exhibits a spectacular stiffening when going from elements of group 4 to those of groups 5 and 6,¹ with $C'/B \approx 0.05, 0.3$ and 0.5 . In the fcc structure C'/B is anomalously large in Rh and Ir, compared to the other fcc transition metal elements.

The unusual elastic properties of bcc transition-metal alloys and in particular Zr-Nb-Mo have been the object of exhaustive theoretical and experimental work [ADP⁺78, KMF79, SF81]. The close relationship between the elastic properties and the electronic structure in general but also the Fermi surface topology has been emphasized [ADP⁺78, PWS79, BSW⁺81, OS83, Zei91].

Much less is known on the elastic properties in the fcc and hexagonal closed-packed (hcp)

1. Following the new IUPAC notations, the $4d$ transition metal elements Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, and Ag are said to belong respectively to group 3 to 11.

structures [SF81, WOP70, PKA⁺74]. The purpose of the present paper is therefore to derive the canonical variations expected for the elastic constants in these structures within a TB d band model with a special emphasis on the deviation from bell-shape behavior and on Fermi surface effects. The recent *ab initio* study of elastic constants in the fcc structure for elements or alloy that are stable experimentally in the bcc or hcp structure, will be of precious help to test the validity of the present model at these band fillings [WESB92, CWSW94].

Another question that will be adressed is the validity of approximations to the TB model, based on low-order moments of the density of states (DOS), to account for the trends in the elastic constants. The second-moment approximation (SMA) gives a bell-shape behavior for any physical property and is therefore sufficient to decribe the trends of E_{coh} , B and Ω . The SMA is at the origin of a class of classical interatomic potentials that are widely used in atomistic simulations of transition metals [FS84, RGL89]. Other potentials mathematically very similar to the SMA have been developed based on different justifications: the embedded atom method (EAM)[DB84] or effective medium theory (EMT) [JNP87]. All these potentials are very succesful in modelling the elastic properties of fcc metals with filled (Cu, Ag, Au) or nearly filled (Ni, Pd, Pt) d -band. But they meet serious difficulties in bcc metals and in particular in group 6 elements, where they are unable to account for the large value of C' . These difficulties have motivated the recent development of empirical models based on the fourth moment of the DOS [Car91, Foi92a, XA94]. Similarly, the anomalously large value of C' in fcc Rh and fcc Ir cannot be reproduced by SMA potentials [RGL89, CR93].

The paper is organized as follows. The tight-binding d -band model of Ducastelle is presented in Sec. 2.2.1. Sec. 2.2.2 discusses technical aspects of the computation of elastic constants, both for the k -space calculations, used to obtain the exact result of the model, and for the real-space recursion-method approximation. Sec. 2.2.2 also describes the calculation of the relaxation contribution to the elastic constants in the hcp structure, which accounts for the relative displacement of the two sublattices in the strained crystal. The four only parameters of the model have been fitted as functions of band-filling, with the intend of accounting for global variations across the $4d$ series. This fitting procedure is exposed in Sec. 2.2.3. The results of the variation of all elastic constants with band-filling are presented and discussed in Sec. 2.2.4.

2.2.1 Tight-Binding Model

Following Ducastelle [Duc70, Duc91] the cohesive energy of atom i , E_{coh}^i , defined as the negative of the total energy with respect to that of the free atom, is expressed as a sum of two terms:

$$- E_{coh}^i = E_{band}^i + E_{rep}^i. \quad (2.1)$$

The band energy E_{band}^i is the one-electron contribution due to d electrons [Fri69]:

$$E_{band}^i = \int^{E_F} (E - \varepsilon_i) n_i(E) dE \quad (2.2)$$

where E_F is the Fermi level, $n_i(E)$ the local density of states and ε_i the effective atomic-level of atom i . The DOS $n_i(E)$ is evaluated within the two-center orthogonal tight-binding approximation. The second term in Eq. (2.1) E_{rep}^i is a repulsive contribution, chosen to be of pairwise Born-Mayer form here, as

$$E_{rep}^i = A \sum_j \exp(-p r_{ij}). \quad (2.3)$$

The Slater-Koster[SK54] parameters for the hopping integrals $dd\sigma$, $dd\pi$, and $dd\delta$ are assumed to have the ratio -2:1:0 and decay exponentially with respect to the bond length[Duc70, Duc91, AJ84] r as

$$dd\lambda(r) = dd\lambda_o \exp(-q r) \quad ; \quad \lambda = \sigma, \pi, \delta. \quad (2.4)$$

The hopping integrals and the Born-Mayer interactions are truncated after the second nearest neighbors. It was indeed demonstrated by Legrand that the nearest-neighbor model clearly underestimates the stacking-fault energy in the hcp-structure as well as the hcp-fcc energy difference for band fillings corresponding to elements such as ruthenium [Leg84]. Moreover, the parametrization with respect to *ab initio* band-structure calculations also requires the inclusion of at least second nearest neighbors [Pap86].

2.2.2 Elastic constant calculations

It follows from Eq. (2.1), that the elastic constants are a sum of a repulsive contribution, which is not difficult to calculate, and a *band* contribution. For the calculation of the latter, we used two rather different approaches: (i) a k -space perturbation technique to obtain the exact result for the present model; and (ii) the real-space recursion method to test the validity of approximations based on the low-order moments of the DOS. Technical aspects of these two types of calculations are briefly presented below, followed by a discussion on the contribution due to internal relaxation in the hcp structure.

2.2.2.1 k -space

The origin of the anomalous behavior of elastic constants can be analyzed from the perturbation expansion approach. We refer to Ashkenazi et al [ADP+78] for the derivation of the expression of the second derivative of the band energy with respect to strain γ (see Eq. (19) of Ref.[ADP+78]):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E_{band}}{\partial \gamma^2} = 2 \left\{ \right. & \sum_{b,\mathbf{k}} H_{bb}^{(2)}(\mathbf{k}) f(E_{b\mathbf{k}}) \\
& + \sum_{b,\mathbf{k}} H_{bb}^{(1)}(\mathbf{k}) \left[H_{bb}^{(1)}(\mathbf{k}) - \frac{\partial E_F}{\partial \gamma} \right] f'(E_{b\mathbf{k}}) \\
& \left. + \sum_{\substack{b,b',\mathbf{k} \\ b \neq b'}} |H_{bb'}^{(1)}(\mathbf{k})|^2 \frac{f(E_{b\mathbf{k}}) - f(E_{b'\mathbf{k}})}{E_{b\mathbf{k}} - E_{b'\mathbf{k}}} \right\}, \quad (2.5)
\end{aligned}$$

where f and f' are the Fermi function and its first derivative, $E_{b\mathbf{k}}$ is the energy of band b and momentum \mathbf{k} , and $H_{bb'}^{(1)}(\mathbf{k})$ and $H_{bb'}^{(2)}(\mathbf{k})$ are the first and second derivatives with respect to γ of the band Hamiltonian matrix element $H_{bb'}(\mathbf{k})$.

The first sum in Eq. (2.5) can be either positive or negative depending on the deformation and varies roughly parabolically with band filling [PWS79]. On the other hand, the other two sums are directly sensitive to the Fermi surface and have an abrupt variation with N_d . This can be seen in particular in the second sum, which can be rewritten at zero temperature as $-2\langle (H_{bb}^{(1)}(\mathbf{k}) - \langle H_{bb}^{(1)}(\mathbf{k}) \rangle)^2 \rangle n(E_F)$, where the brackets mean that the average is taken over states at the Fermi level. This negative contribution is indeed approximately proportional to the density of states at the Fermi level, and it is therefore at the origin of strong softening effects that may occur when E_F passes through a peak of the DOS. The third sum in Eq. (2.5) is also negative and is at the origin of softening effects occurring when $E_{b\mathbf{k}} < E_F < E_{b'\mathbf{k}}$ where $E_{b\mathbf{k}} - E_{b'\mathbf{k}}$ is relatively small [BSW+81].

In addition to these perturbation calculations, we also performed finite-difference calculations. The energy differences between the strained and unstrained lattice must be performed at constant number of electrons. However it is computationally more convenient to perform integrals at constant value of E_F , using the expansion, exact to second order (see e.g. Ref. [SFPO88]):

$$\begin{aligned}
\Delta E_{band} = & \int^{E_F} (E - E_F) \Delta n(E) dE \\
& + \frac{1}{2 n(E_F)} \left(\int^{E_F} \Delta n(E) dE \right)^2, \quad (2.6)
\end{aligned}$$

where $\Delta n(E)$ is the difference between the two DOS's. The finite-difference calculations are easier to implement, computationally much faster and are in general in excellent agreement with the perturbation results. However, the perturbation method is more reliable close to sharp minima.

The regions of k -space integration are the irreducible 1/16th and 1/12th Brillouin zone for the calculation of C' and C_{44} in the fcc structure and 1/8th, 1/24th, 1/4th and 1/4th

Brillouin zone for the calculation of C_{11} , C_{33} , C_{44} , and C_{66} in the hcp structure. They are divided into 32000 (respect. 43200) small tetrahedra per 1/48th (respect. 1/24th) Brillouin zone in which the energy levels are interpolated linearly [RF75].

2.2.2.2 Recursion method

The use of the recursion method to calculate the local electronic density of states for a tight-binding Hamiltonian has been amply documented [HHK72]. This technique is based on the calculation of the first coefficients a_i and b_i^2 of the continued fraction representation of the Green function associated with the tight-binding Hamiltonian:

$$G(E) = \frac{b_0^2}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots}}} . \quad (2.7)$$

The information contained in the first n coefficients is exactly equivalent to that contained in the first n moments of the DOS, μ_0, \dots, μ_{n-1} . The tail of the fraction is replaced by a terminator. The cluster used to obtain exact recursion coefficients to b_L^2 also contains the information for a_L . In other words it is computationally much more demanding to add an even moment, i.e. to calculate an additional b_i^2 coefficient, than an odd moment, i.e. to calculate an additional a_i coefficient. We recall that the μ_2 level contains the information used to derive the classical SMA potentials, such as Finnis-Sinclair [FS84] or Rosato-Guillopé-Legrand potentials [RGL89].

The recursion method has been widely used to study surfaces, dislocations and point defects but to our knowledge there have been only two applications to the calculation of elastic constants [PR78, MHT84]. It is indeed more natural to use k -space methods for this problem because periodicity is conserved. Our motivation is rather to test the validity of the low-level approximations for this quantity.

The elastic constants are evaluated by performing numerical derivatives of the energy. The amplitude of the corresponding strains are typically $\gamma = 10^{-3}$. A very high accuracy is required in the calculation of the energy differences, obtained through Eq. (2.6). We therefore resorted to the method developed by Allan *et al.* for the analytic integration of the energy and number of electrons [ADS84].

The coefficients of the tail are replaced by some constant coefficients a and b^2 , leading to the so-called square-root terminator [HHK75b]. At high levels, it is important to use a mathematical prescription to determine a and b^2 , because of their influence on the energy differences. Beer and Pettifor suggested such a prescription where a and b^2 are chosen to give the minimum bandwidth with no loss of weight from the band [BP84]. The main drawbacks

of this method are that the Green function diverges at band edges and that the bandwidth is clearly underestimated at low levels. For the elastic constant calculations the Beer-Pettifor method is very satisfactory at high level, and the results at low level are not very sensitive to the choice of a and b^2 . However, for coherence we developed a new prescription working both at low and high levels, having the same advantages as the Beer-Pettifor terminator and coping with its limitations. This terminator will be described in a forthcoming paper.

Finally, the average fraction technique was used, i.e. the moments given by the various orbitals are added and a new continued fraction is constructed. The result is therefore independent from the orientation of the basis.

2.2.2.3 Internal relaxation

When a uniform *external strain* is applied to a nonprimitive lattice there may result an internal relaxation of the atoms, i.e. relative sublattice displacements. This induced *internal strain* is entirely determined by equilibrium condition or equivalently by the requirement that no external forces act on the ions [BH54]. The elastic constants C_{ij} can be viewed as composed of a sum of two terms. The first term $C_{ij}^{(0)}$ corresponds to the elastic constant in the absence of internal strain. It is named *partial elastic constant* [Mar75], because it corresponds to partial derivatives at fixed internal strain, or *Born term* [Lut89] or even *homogeneous contribution*[MS92]. The second term C_{ij}^{rel} accounts for internal relaxations. The former is computed as an ordinary elastic constant and the latter can be obtained separately through the calculation of so-called inner elastic constants [Mar75] (see appendix 2.2.6).

Following the strain-expansion formalism of Wallace [Wal72], Van Midden and Sasse have shown that in the hcp structure there is only one independent relaxation contribution[MS92], namely

$$C_{11}^{rel} = C_{22}^{rel} = C_{66}^{rel} = -C_{12}^{rel} = -\frac{D_{y,xx}^2}{E_{xx}}. \quad (2.8)$$

The definitions of the inner elastic constants $D_{y,xx}$ and E_{xx} and the displacement fields used to calculate them are given in appendix 2.2.6. An alternative to calculating inner elastic constants is to perform numerical relaxations at fixed external strain [BNW89, Joh93]. The relaxation contribution has been omitted in most of the recent elastic constant calculations using classical potentials for hcp metals [MS92, WM89, IKV91]. The situation is quite similar in the diamond structure, where internal relaxations have been measured experimentally [dDSC82, CGN⁺82] and their effect on elastic constants has been included in calculations [Kle62, Cou82, NM85].

2.2.3 Parametrization

Since we are mainly interested in trends with band filling, the four only parameters of the model, namely p , q , A and $dd\pi_o$, are taken as smooth functions of N_d .

We first define target values for the cohesive energy, bulk modulus and atomic volume as functions of N_d . These curves are determined by fitting simple functions to the experimental data [Kit76]. For these three quantities the difference between the calculated values of two different structures is small compared to the difference between the experimental and target values. Therefore the determination and use of these target values are performed regardless of the structure.

The values of N_d used here for each element are taken from Ref. [AJG85]. Since the trends in both the experimental and calculated elastic constants are similar for the $3d$, $4d$, and $5d$ series, with the exception of magnetic elements of the $3d$ series, we will focus the discussion on the $4d$ series (see Fig. 2.1).

For a given value of q , the remaining parameters are fitted to the target values defined above. In a tight-binding model where only nearest-neighbor interactions are considered the $p q$ product is related to E_{coh} , B , Ω , and nearest neighbor distance R_o at equilibrium by [Duc70, Duc91]:

$$p q = \frac{9 B \Omega}{E_{coh} R_o^2}. \quad (2.9)$$

This relation is *exact* if only nearest neighbors are taken into account. However it remains valid within less than 5% in the fcc and hcp structures when further neighbors are included. We use this equation, where the quantities appearing in the right-hand side are replaced by their target values, to determine p . Finally, A and $dd\pi_o$ are chosen so that the equilibrium volume and cohesive energy are exactly equal to their respective target values.

The dimensionless qR_o quantity should be theoretically roughly independent of band filling [AJ84] but in practice it can vary from 2 to 4 [SD84]. More precisely, within the present approach it can be seen from Eq. (2.9) and experimental data that the $p q R_o^2$ product varies approximately from 15 for nearly empty bands to 40 for nearly filled bands. Since the p/q ratio is much greater than unity and can reasonably be taken as a constant, typically $p/q \approx 3$, [Duc70, Duc91, SD84] one expects a variation of qR_o from 2.2 at the bottom of the band to 3.6 at the top of the band.

For simplicity the results presented below are performed using the canonical values of $qR_o = 2$ in the hcp structure and $qR_o = 3$ in the fcc structure, except otherwise noticed. The value of $qR_o = 2$ is indeed appropriate for the important class of hcp elements of group 3 and 4 (Y and Zr in the $4d$ series), whereas $qR_o = 3$ is well suited for the fcc elements of group 9 and 10 (Rh and Pd in the $4d$ series). On the other hand the choice of $qR_o = 2$ is not optimized for the other class of hcp elements, namely group 7 and 8 elements (Tc and Ru

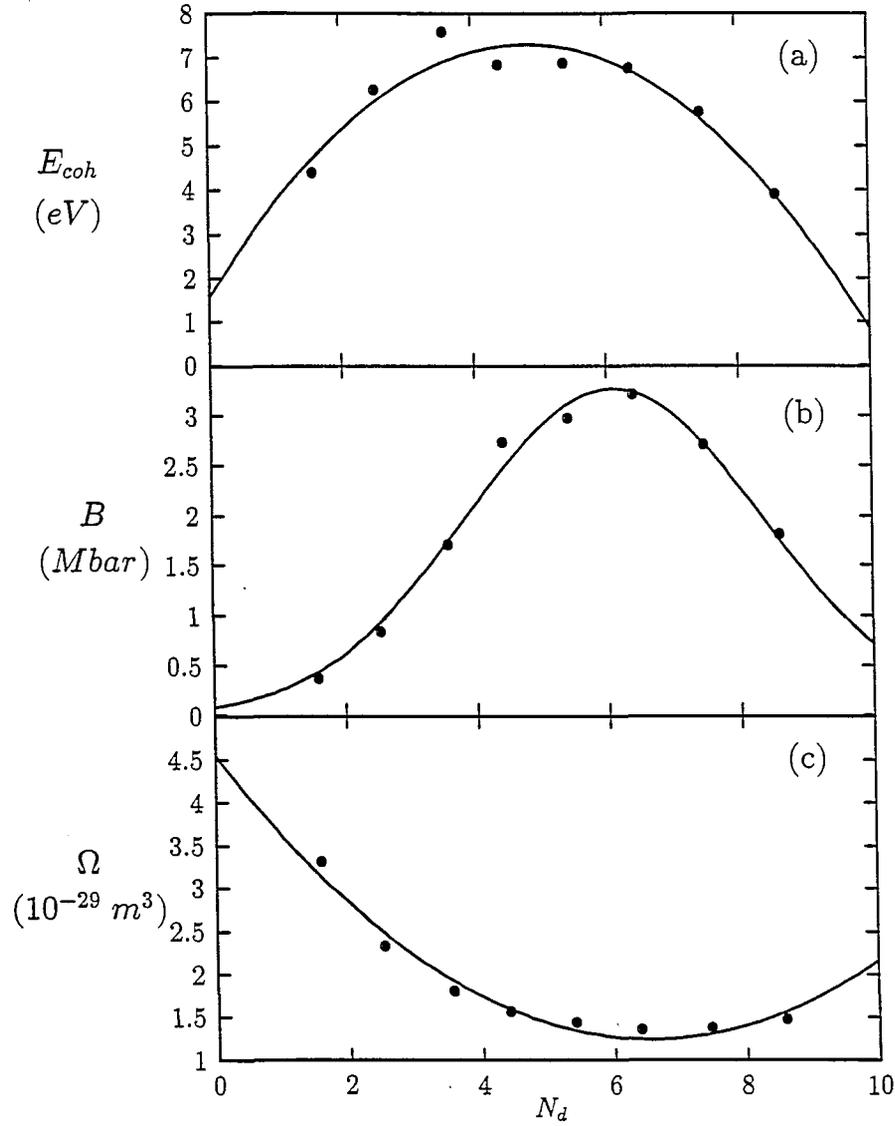


FIG. 2.1 - Variation with band filling of (b) bulk modulus, (c) atomic volume, and (a) cohesive energy of the 4d transition-metal elements. Symbols denote experimental data. Lines show the target values used for the parametrization of the model: $B/\text{Mbar} = 3.265 \exp -[(N_d - 6.097)/3.178]^2$, $\Omega/10^{-29} m^3 = 4.542 - 1.008N_d + 0.077N_d^2$, and $E_{coh}/eV = 1.585 + 2.352N_d - 0.2425N_d^2$.

in the $4d$ series).

Due to the extreme simplicity of the present parametrization, the results presented below are certainly not optimized for any specific element. They should rather be regarded as trends for the dependence with band filling, and used as a guide for future parametrizations. There are also some difficulties at band edges, due to the neglect of s and p electrons. In the present model, E_{coh} indeed vanishes for both empty and full bands. For elements with a nearly empty or nearly filled d -band the contribution of s and p electrons to the cohesive energy is important. As a consequence, the value of $dd\pi_o$ is artificially large in our calculation for $N_d < 1$ and $N_d > 9$.

To summarize, the procedure described above gives A , $dd\pi_o$, and p as smooth functions of N_d such that the agreement between the calculated values and the target values defined from experimental data is perfect for E_{coh} and Ω and within about 3% for B . Two sets of parameters were used in the results presented below, they differ by the value taken for qR_o across a series, namely 2 and 3.

2.2.4 Results and discussion

2.2.4.1 Elastic constant data

There are three independent elastic constants in the fcc structure and five in the hcp structure. In addition to the bulk modulus B , we choosed to calculate the tetragonal shear constant $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ and the trigonal shear constant C_{44} in the fcc structure, and the C_{11} , C_{33} , C_{44} , and C_{66} elastic constants in the hcp structure. In the fcc structure the special symmetric deformations of Ref.[ADP⁺78] are used. In the hcp structure, standard deformations are used, and the calculations are performed using the ideal c/a ratio.

The results for the present model are compared to experimental² but also to *ab initio* data. These latter offer the opportunity to test the validity of the present model over a wider range of values of N_d , i.e. including values of N_d where the crystal structure of interest is either metastable or mechanically unstable. For the *ab initio* data we resorted to the recent calculations obtained in cubic structures using the full-potential linear muffin-tin orbital method (FP-LMTO) [WESB92]. These results are in agreement with experiments within $\sim 10\%$ with a few exceptions like Pd where C' is underestimated by a factor of two. This agreement is rather encouraging with regard to the reliability of the values predicted in the hypothetical fcc structure of elements or alloys which are stable experimentally in the hcp structure, namely Zr, Tc, Ru and $\text{Mo}_{0.25}\text{Tc}_{0.75}$.

All elastic constants are presented as functions of N_d in Figs. 2.2 for the fcc structure and

2. All experimental values are taken from [SW71] at 4K, except for Tc [GG89], Rh [WAD81] and Pd-Rh alloys [WOP70].

Figs. 2.3 and 2.4 for the hcp structure.³ The relaxation contribution to the elastic constants in the hcp structure is not included in Figs. 2.3 and 2.4 for clarity and is presented separately in Fig. 2.8 and discussed in Sec. 2.2.4.8.

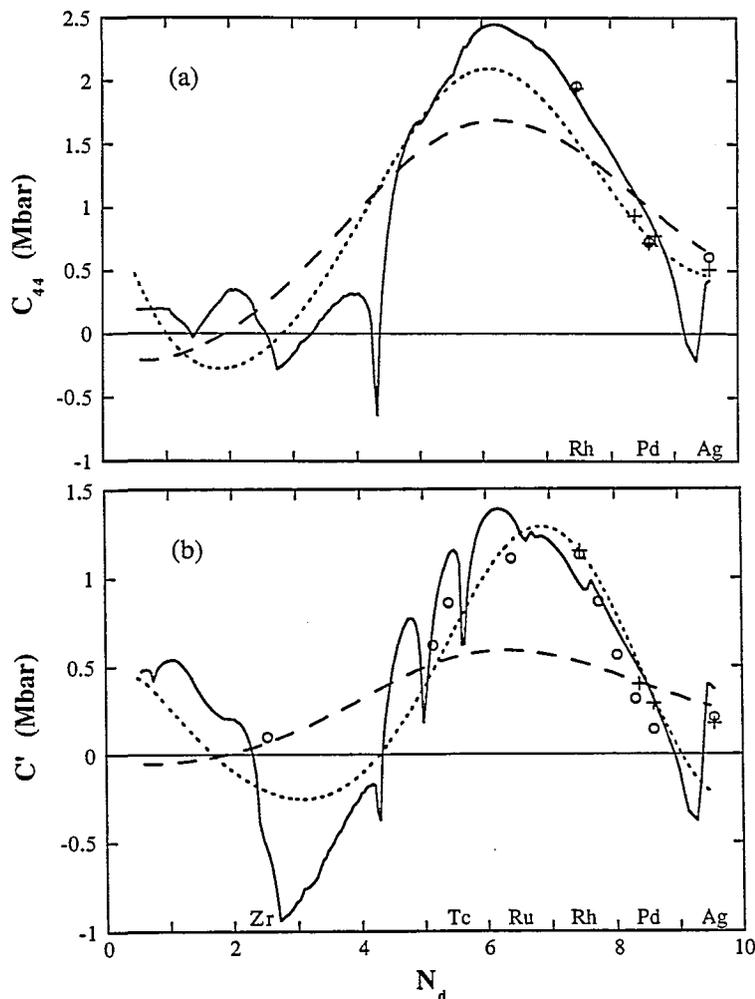


FIG. 2.2 - Elastic constants in the fcc structure as functions of band filling for the 4d series: (a) C_{44} and (b) C' . Lines are the results for the present tight-binding model. Continuous line: exact result. Dashed lines: recursion method; short dashes, fifth-moment approximation; and long-dashes, second-moment approximation. Symbols denote the experimental (+) and *ab initio* results of Ref. [WESB92, SEWB93b] (o).

3. For simplicity the values of N_d used for both for the parametrization and for plotting the experimental and *ab initio* results have been taken from [AJG85].

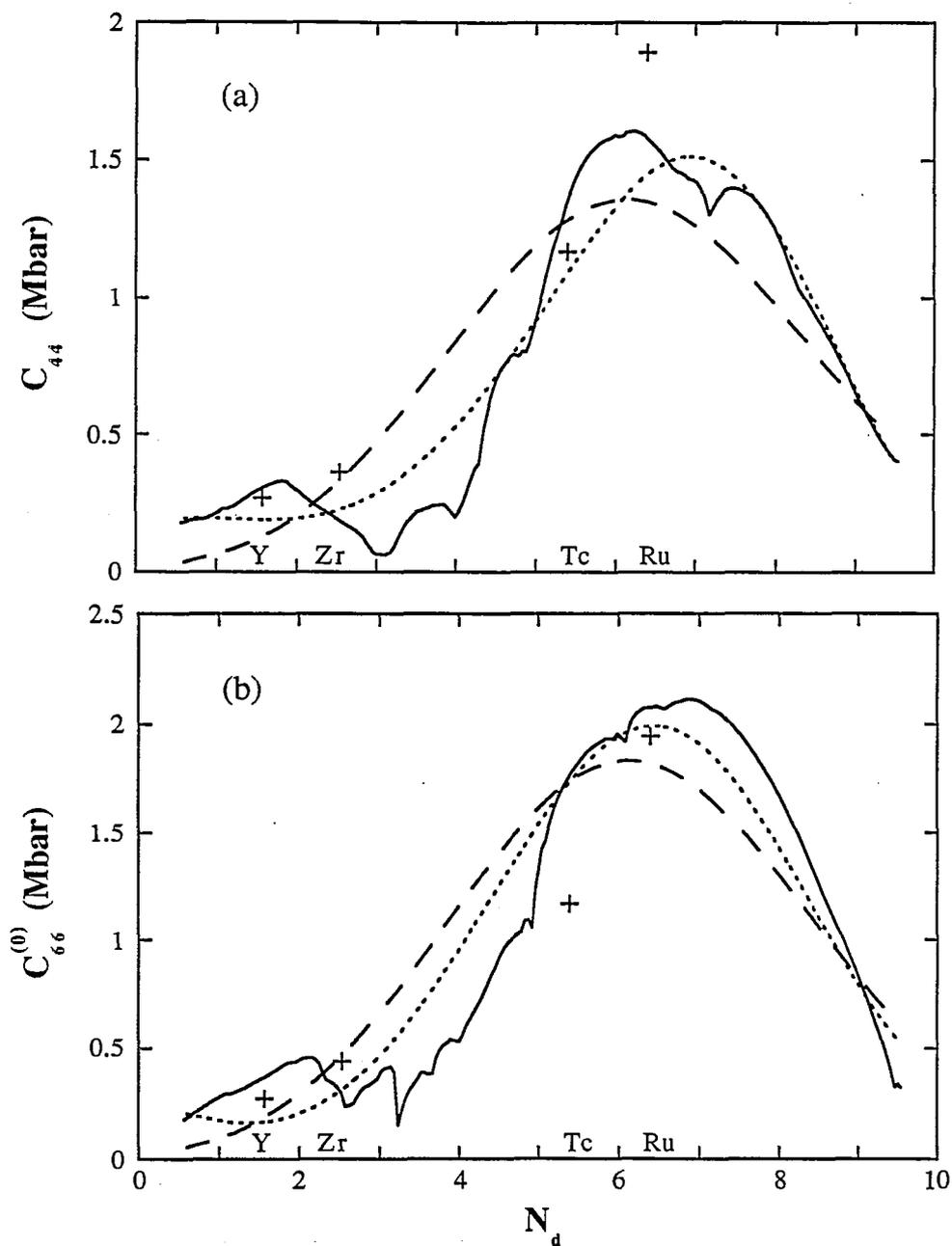


FIG. 2.3 - Same as Fig. 2.2 except in the hcp structure: (a) C_{44} , and (b) $C_{66}^{(0)}$.

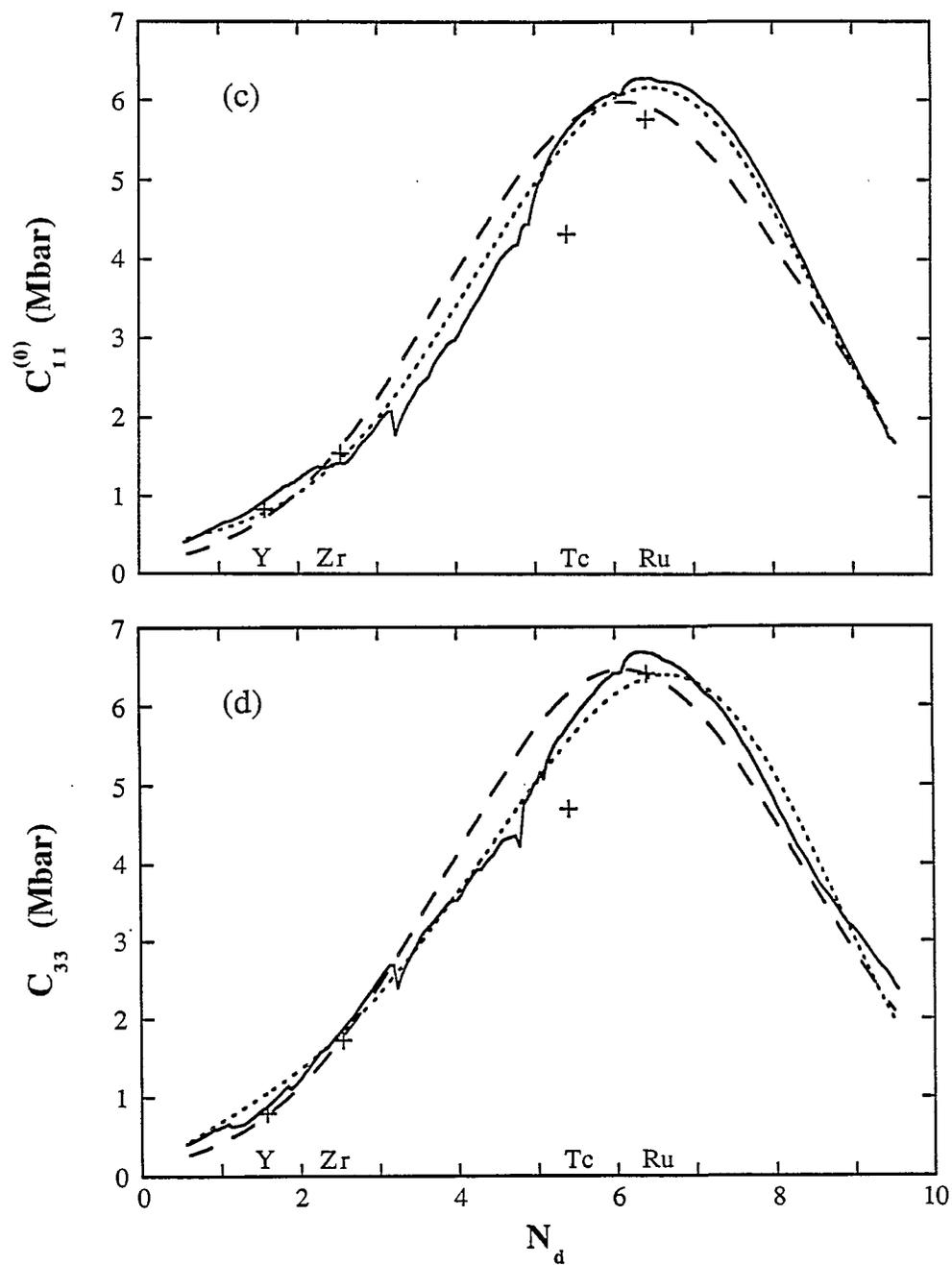


FIG. 2.4 - Same as Fig. 2.2 except in the hcp structure: (c) $C_{11}^{(0)}$ and (d) C_{33} .

2.2.4.2 Trends

As clearly seen from Figs. 2.2, 2.3 and 2.4, the elastic constant curves of the present tight-binding model show two types of important features associated with the electronic structure: (i) strong deviations from bell-shape behavior, showing the effect of electronic structure beyond the second moment; and (ii) sharp variations due to Fermi surface effects. In this section we only discuss the first features, the second ones being the object of the following section.

The reference bell-shape curve is given by the recursion-method treatment of the tight-binding model at μ_2 . We recall that within this approximation the DOS is only characterized by its width. This result shows the effects that are intrinsically included in SMA or EAM classical potentials.

The deviation from the second-moment behavior is most important for pure-shear elastic constants, namely C' and C_{44} in the fcc structure and C_{44} and C_{66} in the hcp structure. Moreover the main trends are very similar for all these curves with a sequence of stiffening \rightarrow softening \rightarrow stiffening \rightarrow softening with respect to the μ_2 results. This double oscillation has a comparable absolute amplitude in all curves.

In the fcc structure these predicted strong deviations from second moment behavior are confirmed by the results of *ab initio* calculations performed across the d series. In particular it is worth commenting on the variations of C' with N_d common to these two calculations. For low values of N_d , C' is positive and almost vanishes at band filling corresponding to Zr. Then C' becomes negative at band-fillings corresponding to Nb and Mo [CWSW94]. It becomes positive again from $N_d \approx 4.5$ to $N_d \approx 9$. Moreover the strong stiffening of C' compared to the μ_2 result around $N_d = 7$ is particularly impressive and includes the stiffening in Rh, or equivalently Ir in the $5d$ series, which is observed experimentally. From the present calculation, it is not surprising that SMA potentials are not able to reproduce the large value of C' in these materials [RGL89, CR93]. It was argued that the large shear constant of Rh and Ir yields unusual brittle cleavage of these materials, and is due to very strong directional binding forces [HRS78]. The present calculation confirms the electronic origin of this stiffening. The model also accounts quantitatively for the large experimental value of C_{44} in fcc Rh.

The elements that are stable experimentally in the hcp structure, namely group 3, 4, 7 and 8 elements, correspond to band fillings where the deviation from the second-moment behavior is relatively small. However these deviations may explain why the elastic properties of some of these elements could not be fit by SMA or EAM potentials [IKV91, PS92].

Finally, the C_{11} and C_{33} elastic constants in the hcp structure, which correspond to strains where the volume is not conserved, are much larger and are dominated by the second-moment

effect. However, once again the deviation from the second-moment behavior follows the same trends, with a comparable absolute amplitude.

The overall agreement with available experimental data can be considered as very satisfactory in view of the simplicity of the global parametrization of the present model apart from the problem at the end of the d band (see Sec. 2.2.4.6).

2.2.4.3 Sharp minima

The other characteristic of the elastic constant curves is their abrupt variation with N_d , as can be seen from k -space calculations. These curves indeed present singularities and sharp minima, unlike e.g. the energy differences between two structures, which are not bell-shaped but smooth (see e.g. Ref. [Aok93]). These abrupt changes are due to Fermi surface effects, as expected from Eq. (2.5).

Consider first a Van Hove singularity. It was demonstrated by Barisic *et al.* how the strain-splitting of the degenerate energy-levels at the origin of a Van Hove singularity induces a singularity in the elastic constant [BLCL69]. We recall that such a singularity has been observed experimentally in bcc transition-metal alloys: the singularity occurring in both C' and C_{44} at about 40% Mo in Nb alloys is due to the fact that the Fermi level passes through the Van Hove singularity at Γ'_{25} [SF81, Zei91].

The Van Hove singularities are therefore at the origine of the singular points in the present elastic constant curves. But more generally the main features are the sharp minima occurring when the Fermi level passes through peaks of the DOS as illustrated in Fig. 2.5. The sharp peaks in the DOS are due to one or more Van Hove singularities, or more generally to regions of the Brillouin zone where $|\nabla_k E|$ is small. As for an isolated Van Hove singularity, the strain-splitting of a peak in the DOS induces a strong softening of the elastic constant. The amplitude of the softening, if any, depends on the strength of the coupling between the states corresponding to the peak and the strain (see Sec. (2.2.2.1)). For instance the sharp peak between P_3 and P_4 in Fig. 2.5 is due to states around W_1 which do not couple with the tetragonal and trigonal deformations. These phenomena have also been the object of theoretical studies in Li-Mg alloys [VT88, Vak91] and in the A15 structure [WG73].

These softening effects appear to have a particularly large amplitude in the present model for the fcc structure. We have identified the states responsible for the peaks in the DOS giving the sharpest minima in the elastic-constant curves for the fcc structure (see Fig. 2.5 and Table 2.1). We checked that these particular states are very little affected by $sp-d$ hybridization, except maybe for P_2 . Therefore these strong softening effects should be observable in both spd tight-binding models and *ab initio* calculations, although they might occur at slightly different values of N_d . The first three peaks P_1 , P_2 , and P_3 cannot be observed experimentally, because the fcc structure is not stable in this range of band-fillings. The case of P_4 and P_5

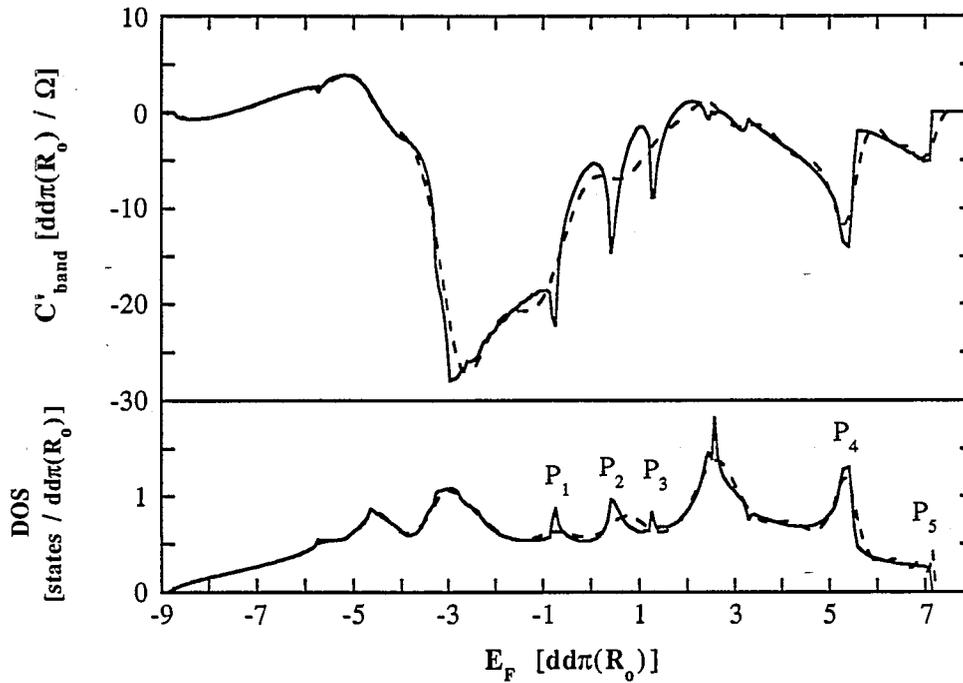


FIG. 2.5 - Density of states and band contribution to the C' elastic constant in the fcc structure. Continuous line: k -space result. Dashed line: recursion method up to μ_{38} .

is discussed in the Sec. 2.2.4.6.

TAB. 2.1 - Main peaks of the DOS in the fcc structure leading to softening of the elastic constants.

Label	N_d	Softening of	
		C'	C_{44}
P_1	4.3	Yes	Yes
P_2	5.0	Yes	Weak
P_3	5.6	Yes	No
P_4	9.2	Yes	Yes
P_5	10	Yes	No

These sharp softening effects are less important in the hcp structure, due to the lower symmetry of the hcp structure giving smaller peaks in the DOS. The most interesting minimum in hcp elastic constants of the present model occurs in C_{44} at $N_d = 7.2$, but the corresponding peak in the DOS vanishes upon $sp-d$ hybridization. More generally, the hcp-DOS changes significantly upon $sp-d$ hybridization. Therefore other softening features may appear in spd band-structure calculations. In particular in Ti, Zr, and Hf a band-splitting effect of doubly degenerate levels in the AHL plane near the Fermi energy has been identified

to be at the origin of the anomalous softening of the zone-center [001] LO-phonon [LSH81]. This band-splitting at the Fermi level may cause the softening of some elastic constants.

2.2.4.4 Moment convergence

Whether the elastic constant curves can be reproduced by considering only the low-order moments of the DOS is an important question for the development of models beyond the SMA. The first point is that with the square-root terminator, the DOS and the elastic constant curves are always smooth functions of N_d , i.e. with no singular points, except at band edges with the Beer-Pettifor scheme. It is therefore clear that this method gives a poor description of the sharp minima with a singular point at the minimum in the elastic constant curves. For instance in C' , even at μ_{38} only the broader minima of the elastic constants (corresponding to P_4 and P_5) are reasonably approximated, while the narrow peaks of the DOS (P_1 , P_2 , and P_3) and their effect on the elastic constants are considerably smoothed off (see Fig. 2.5). This situation of slow convergence is very different from the case of relative stability, where e.g. the fcc-bcc energy difference at μ_5 is in excellent agreement with the exact result [TD85].

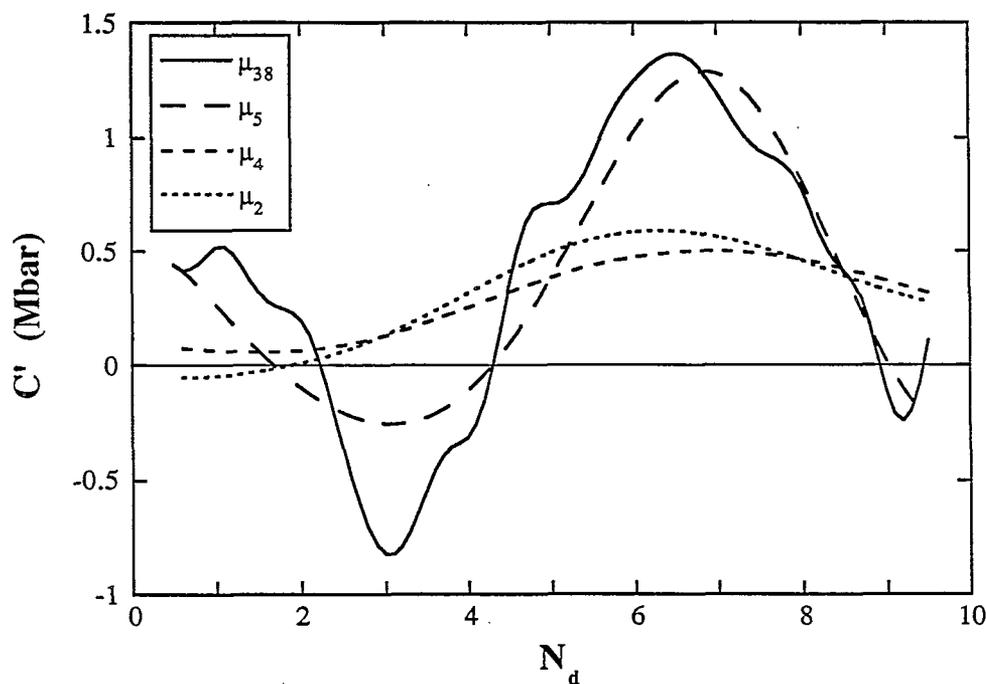


FIG. 2.6 - Convergence of the moment expansion for the C' elastic constant in the fcc structure. Continuous line, μ_{38} ; long-dashed line, μ_5 ; short-dashed line, μ_4 ; dotted line, μ_2 .

However, we have determined the lowest moment giving the correct trends for the deviations from the second-moment behavior. This analysis has put forward the major role

played by μ_5 in the shear elastic constants. A description up to μ_4 produces indeed only minor changes with respect to μ_2 , as illustrated for C' in Fig. 2.6. On the other hand when μ_5 is included, the sequence of stiffening \rightarrow softening \rightarrow stiffening \rightarrow softening with respect to μ_2 , observed in all shear elastic constants is perfectly obtained. The results at μ_5 are plotted on Figs. 2.2, 2.3 and 2.4. The agreement with the exact result is very satisfactory, except close to sharp minima. In particular the μ_5 approximation accounts quantitatively perfectly for the stiffening of C' at Rh. The changes produced by adding μ_6 are not negligible, but much smaller than the difference between μ_4 and μ_5 .

2.2.4.5 Influence of parameters

There are many degrees of freedom in a tight-binding d band model. We have studied the influence on the elastic constants of the particular choices that have been adopted here. Our conclusion is that any physically-reasonable choice leads to the same qualitative trends, i.e. a sequence of stiffening-softening-stiffening-softening with respect to the second moment, and to similar sharp minima occurring possibly at slightly different values of N_d . In particular the ratio between hopping integrals and the range of Born-Mayer interactions and of hopping integrals have a rather small effect on the elastic constant curves, which are essentially shifted homothetically. Concerning the exponential decrease in Eqs. 2.3 and 2.4, it should be mentioned that for the convenience of molecular-dynamics simulations, functions going smoothly to zero at some designated cut-off distance are more appropriate. If a smooth step-function is introduced between second and third neighbors, this goal is achieved, and the elastic constants are not modified. However, the resulting behavior of the first derivative between second and third neighbors is not satisfactory. A better solution is to replace the exponentials by functions decreasing more rapidly between first and second neighbors. We found that this replacement does not change the trends provided that the values of the hopping integral and its first derivative at nearest neighbor distance are preserved.

On the other hand the effect of the value of the first derivative at nearest neighbor distance, or equivalently of qR_o in the present parametrization, is quantitatively much more important. The main effect of increasing the value of qR_o is to amplify the deviation from the second moment behavior. This can be seen for instance when comparing C_{44} in the hcp structure plotted for $qR_o = 2$ in Fig. 2.3 (a) and for $qR_o = 3$ in Fig. 2.7. The deviation from a bell-shape behavior is indeed accentuated to such an extent when $qR_o = 3$ that this elastic constant becomes negative for $2 < N_d < 4$.

2.2.4.6 Nearly-filled d -band

The C' and C_{44} fcc elastic constants are negative in the present model around $N_d=9.2$. This is the result of the softening effect due to the P_4 peak in the DOS. The fact that the fcc-structure is stable experimentally for nearly filled d -band, with non-vanishing elastic constants shows that the s and p electrons, that are neglected here, have a stabilizing effect. However the P_4 peak is also present in *ab initio* calculations. The states giving this broad peak are indeed almost not modified by $sp-d$ hybridization.⁴ A softening effect is therefore expected from the present calculation in both C' and C_{44} , when the Fermi level passes through this peak, and this should occur around pure Pd because the Fermi level of Pd lies exactly in the maximum of this peak according to *ab initio* calculations [Pap86]⁵. This could therefore explain the pronounced minimum that has been measured experimentally in C_{44} around pure Pd in Rh-Pd-Ag alloys [WOP70]. On the other hand the fact that no anomaly is observed in C' in the same measurements is not understood, and contradictory with the explanation for C_{44} based on the present calculation. This point together with the fact that the *ab initio* result for C' in Pd is twice smaller than the experimental value [WESB92] requires further investigations.

In the present model the behavior of C' is also anomalous at the end of the d -band. There is first a softening of C' just before the d -band is completely filled and then an abrupt increase with a singularity at completely filled d -band (see Fig. 2.5). This behavior is associated with the edge at P_5 , which is due to a critical or nearly-critical line between the critical points X_5 and W'_1 in the band-structure. Since this nearly-critical line is also present in spd band-structures, the present model predicts an anomalous behavior of C' in Pd-Ag alloys close to pure Ag.⁶

Finally, it is interesting to correlate the fact that C' is incorrectly predicted to be negative for a nearly filled d -band to another well known insufficiency of the tight-binding d -band model, i.e. the bcc structure is more stable than the fcc structure for a nearly-filled d -band. We recall that all the other structural trends across the d series, namely $hcp \rightarrow bcc \rightarrow hcp \rightarrow fcc$, are correctly given by the model [Duc70, Duc91, Pet87]. These two disagreements with experiments are interrelated, via the fact that C' gives the curvature of the variation of energy along the Bain path for the fcc-bcc transformation [WESB92, CWSW94].

4. According to our analyses the maximum of the P_4 peak is delimited by two Van Hove singularities due to critical points located respectively on the $L_3W'_1$ symmetry line and in the ΓLUX symmetry plane.

5. The simplified choice adopted for the values of N_d , i.e. taken from [AJG85], gives $N_d=8.6$ in Pd. For this value the Fermi level is not in the P_4 peak as it should.

6. The P_4 and P_5 peaks are almost degenerate in *ab initio* calculations whereas they are well separated in the present model. We attribute this discrepancy to the fact that the ratio between hopping integrals at second and first nearest neighbors is too large in the present model.

2.2.4.7 Comparison between fcc and hcp

It is interesting to study how the arrangement of close-packed planes influences the elastic constants of close-packed structures. Given any elastic constant in the hcp structure, it is possible to derive a correspondence with a linear combination of elastic constants in the fcc structure by applying the same strains to the stacking of close-packed planes, i.e. assuming that $\langle 0001 \rangle_{hcp}$ is parallel to $\langle 111 \rangle_{fcc}$ [FD67]. This is illustrated in Fig. 2.7 where the C_{44} elastic constant of the hcp structure is compared to $(2C' + C_{44})/3$ in the fcc structure. Both of them correspond to a pure shear of the close-packed planes. The general trends with band filling are the same: positive for $N_d < 2$, then negative for $2 < N_d < 4.5$ and positive and roughly parabolic for $4.5 < N_d < 9$. But not surprisingly there are significant differences arising from the fact that the softening effects due to the peaks in the DOS are totally different. Therefore, the above mentioned correspondence cannot be used to predict quantitatively elastic constants in the hcp structure from calculations in the fcc structure.

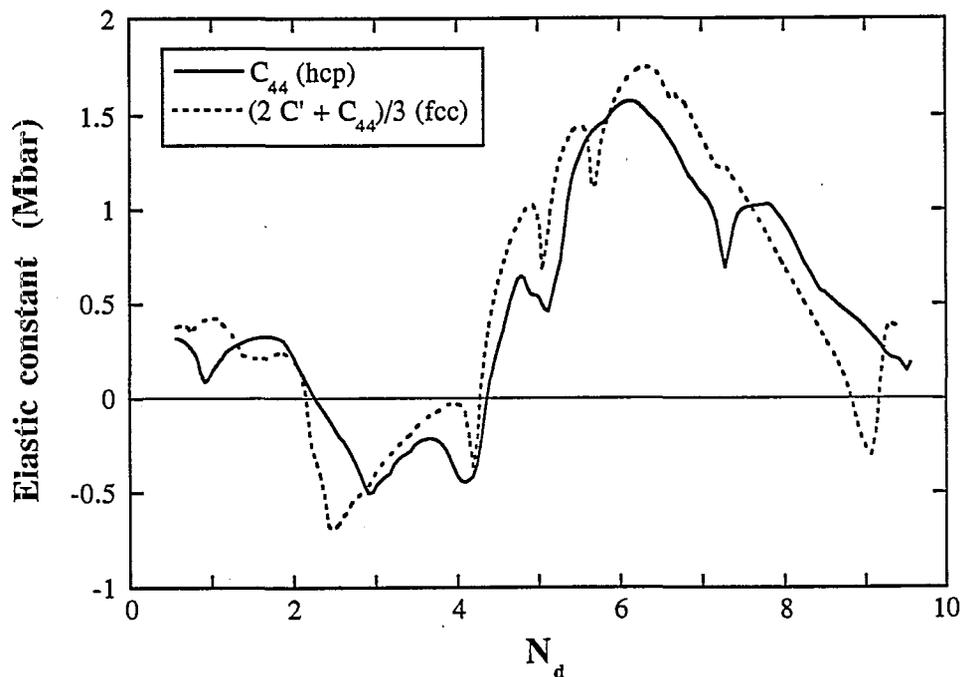


FIG. 2.7 - Elastic constants corresponding to a pure shear of the close-packed planes. Continuous line, C_{44} in the hcp structure; dashed line, $(2C' + C_{44})/3$ in the fcc structure. In both structures the calculation is performed using $qR_o = 3$.

2.2.4.8 Relaxation contribution

We have calculated the relaxation contribution to the elastic constants in the hcp structure using Eq. (2.8) where the inner elastic constants have been computed with the displacement fields given in appendix 2.2.6 (see Fig. 2.8). We find that this contribution represents in general a small correction (less than 10% of C_{66}) in particular for band fillings corresponding to Y, Tc and Ru. However the Raman mode polarized in the basal plane is unstable in the present model for $3 < N_d < 3.5$. As a consequence the relaxation contribution diverges when approaching these values of N_d due to vanishing values of the Raman frequency ω_R (see Eqs. (2.13) and (2.8)). We also find that $D_{y,xx}$ increases very rapidly from $N_d = 2$ to $N_d = 3.5$. The band filling corresponding to Zr is in a region where both E_{xx}^{-1} and $D_{y,xx}$ change very rapidly with N_d . Therefore, even though the value of E_{xx} is known experimentally, there is a large uncertainty on the importance of the relaxation contribution in Zr: it reduces C_{66} by probably more than 10%, but maybe by up to 40%. It was found that for classical nonpairwise potentials, the relaxation contribution reduces the value of C_{66} by a fraction ranging from 4-to-40% [MS92, Joh93]. The results obtained for the present model are very similar. On the other hand we recall that this contribution is zero for pair potentials.

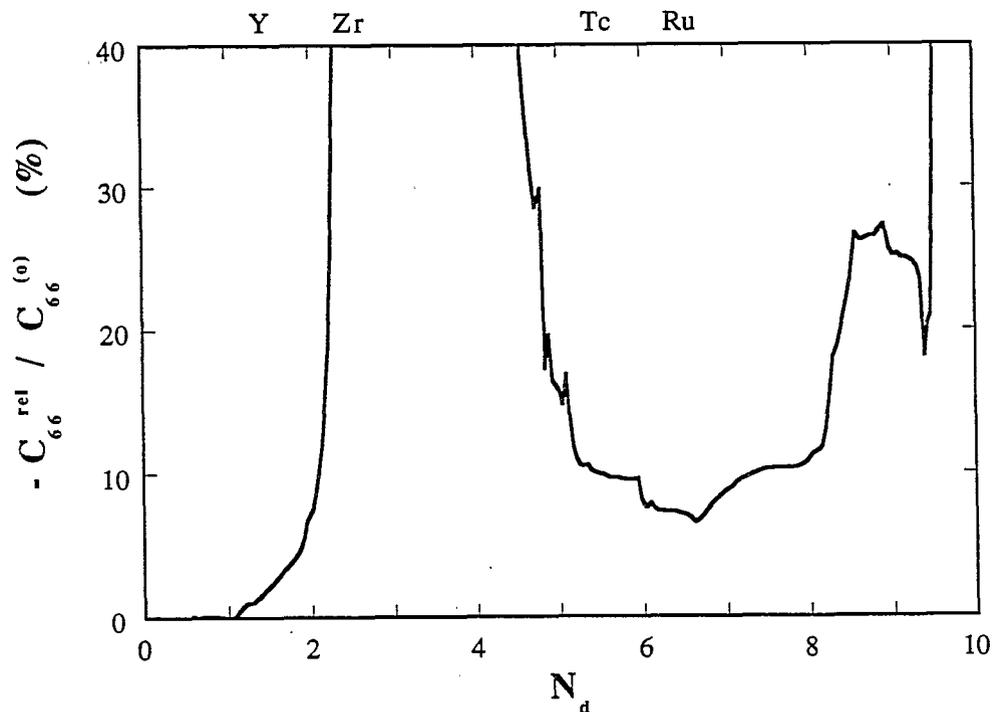


FIG. 2.8 - Relaxation contribution to the C_{66} elastic constant in the hcp structure, normalized to the partial elastic constant $C_{66}^{(0)}$.

2.2.5 Conclusions and perspectives

The variations of the elastic constants as functions of the number of d valence electrons have been calculated in the fcc and hcp structures using a tight-binding d -band model.

We first analyzed these results by comparing the general trends to the bell-shape behavior given by the second-moment approximation. We observed that the same sequence of stiffening-softening-stiffening-softening with respect to the second moment is observed in all curves. The relative importance of these deviations from the second-moment behavior becomes particularly significant for elastic constants which are small in the second moment approximation, i.e. corresponding to pure shears, namely C' and C_{44} in the fcc structure and C_{44} and C_{66} in the hcp structure. The variations observed in C' are the most impressive and are moreover in excellent agreement with *ab initio* data [WESB92, CWSW94]. Both calculations indeed give a negative value of C' for elements of group 5 and 6, which are stable in the bcc structure, and show a strong stiffening effect with a maximum around $N_d = 7$. This stiffening is at the origin of the anomalously high value of C' observed experimentally in Rh and Ir. Hence, it is not surprising that classical interatomic potentials (SMA or EAM) cannot account for the elastic properties of these materials. We also showed that the fifth-moment approximation accounts for these general trends. It can therefore be concluded that the tight-binding d -band model is unambiguously successful in predicting the non-parabolic trends exhibited by the elastic constants.

This work also confirms the importance of Fermi surface effects which are at the origine of singularities and sharp minima occurring in the elastic constant curves at singularities and peaks of the DOS. This point reveals the strength and weakness of tight-binding d -band models. These models are indeed very useful to detect possible origins of anomalous elastic behaviors. On the other hand the Fermi surface topology is very sensitive to both the parametrization and possible $sp-d$ hybridization effects. The predicted anomalies need therefore to be confirmed by more quantitative approaches.

We also showed that the neglect of s and p electrons has a very strong effect on C' and C_{44} for a nearly-filled d -band. These elastic constants become indeed negative when the Fermi level passes through the peak at the top of the DOS, whereas they should be positive as in Pd and Ag-Pd alloys.

The recent success obtained by tight-binding molecular dynamics simulations in C and Si [WCH91, XWCH92, WH93] is very promising for the implementation of this scheme to transition metals. This powerful method bridges the gap between classical-potential simulations and the Car-Parrinello scheme for *ab initio* molecular dynamics [PLC⁺92, KH93]. However the parametrization is one of the main difficulties. The parametrization adopted in the present study has been intentionally simplified, with only four independent fitting

parameters having smooth variations with band-filling . This simple parametrization allows to follow the trends across transition metal series, but it is not optimized at any specific element. In this direction it is worth mentioning the rather different approach adopted recently by Sigalas and Papaconstantopoulos [SP94]. These authors choosed to fit a TB model with s , p and d orbitals using a large number of fitting parameters (more than fifty) to a large *ab initio* data base obtained from APW calculations: bands and volume dependence of the total energy in various structures. They calculated the elastic constants within this model and obtained rather uncontrolled agreements with experiments with discrepancies as large as 40% for the bulk modulus of Rh and Pd. These difficulties show the limitations of this type of parametrization.

Because of their close connection with the electronic structure, the elastic constants are very useful to the parametrization of TB models, either to test the validity of the model, or as quantities to be fit. Moreover, the present study shows that the recursion method in the fifth-moment approximation reproduces the main trends in the elastic constants and represents a considerable improvement with respect to classical potentials for specific elements such as Ir and Rh. The recursion method offers the possibility to handle systems containing a very large number of atoms, because the number of arithmetic operations it requires grows linearly with system size. The bond-order scheme of Aoki gives new perspectives to calculate forces within this method [Aok93].

Acknowledgments

We are greatly indebted to B. Legrand for valuable help and advice and constant interaction during this work. We would like to thank P. Ballone, F. Ducastelle, A. Saul, and G. Tréglia for stimulating discussions and S. Wonnell for critical reading of the manuscript. One of us (MN) acknowledges financial support from the Direction des Etudes et Recherches of Electricité De France at Moret-sur-Loing, France, under cooperative CEA-EDF action No. 2311.

2.2.6 Appendix A : Inner elastic constants

In inner elasticity theory, there are two types of second order inner elastic constants,[Mar75, Cou78a]

$$D_{iJ} = -\frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial \zeta_i \partial \eta_J} \right) \quad (2.10)$$

and

$$E_{ij} = -\frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right) , \quad (2.11)$$

where E_{coh} is the cohesive energy per atom, ζ is the inner displacement vector and η is the Lagrangian strain matrix. The symmetry of the hcp structure reduces the D tensor to only one independent component, [Cou78b, MS92] namely

$$D_{x,xy} = D_{y,xx} = -D_{y,yy}. \quad (2.12)$$

Similarly there are only two independent components of the E tensor, [Cou78b, MS92] namely E_{zz} , which is not involved in the relaxation contribution, and

$$E_{xx} = E_{yy} = \frac{1}{4} \rho_0 \omega_R^2 \quad (2.13)$$

where ρ_0 is the density of the crystal and ω_R is the frequency of the Raman mode polarized in the basal plane.

The displacement fields used to calculate the inner elastic constants numerically are given in table 2.2.

TAB. 2.2 - Displacement fields for the calculation of inner elastic constants $D_{iJ} = -\frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial S \partial \varepsilon} \right)$ and $E_{ij} = -\frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial S^2} \right)$. The internal displacement S is applied to only one of the two sublattices.

Elastic constant	x'	y'
$D_{x,xy}$	$x + \varepsilon y/2 + S$	$y + \varepsilon x/2$
$D_{y,xx}$	$x(1 + \varepsilon)$	$y + S$
$D_{y,yy}$	x	$y(1 + \varepsilon) + S$
E_{xx}	$x + S$	y

2.3 Influence du paramètre qR_o sur les constantes élastiques des structures compactes

Nous présentons plus amplement, l'influence du paramètre qR_o sur les constantes élastiques des structures compactes et justifions un peu plus en détail que dans l'article le choix de $qR_o = 3$ pour les structures CFC et de $qR_o = 2$ pour les structures HC.

2.3.1 Structure HC

La stabilité énergétique de la phase HC de Zr par rapport à la phase CC dépend beaucoup des paramètres du modèle, car le remplissage en électrons de Zr est très proche de la zone de stabilité de la structure CC. Or la zone de stabilité de la structure CC rétrécit quand on diminue la valeur du paramètre qR_o . Ainsi pour $qR_o = 2$, la stabilité de la structure HC vis à vis de la structure CC est franche et les constantes élastiques de Zr sont toutes positives (cf figs 2.9 et 2.10).

En revanche, pour les éléments Tc et Ru, les résultats obtenus avec $qR_o = 3$ pour la constante C_{66} sont en meilleur accord avec l'expérience. Nous rapelons que l'augmentation du paramètre qR_o en fonction du remplissage était déjà annoncée par l'étude du module de compressibilité et de l'équation "universelle" de Rose *et al.* [RSF83] (cf article). Cette étude prévoit une augmentation de qR_o de 2.2 à 3.6 en fonction du remplissage.

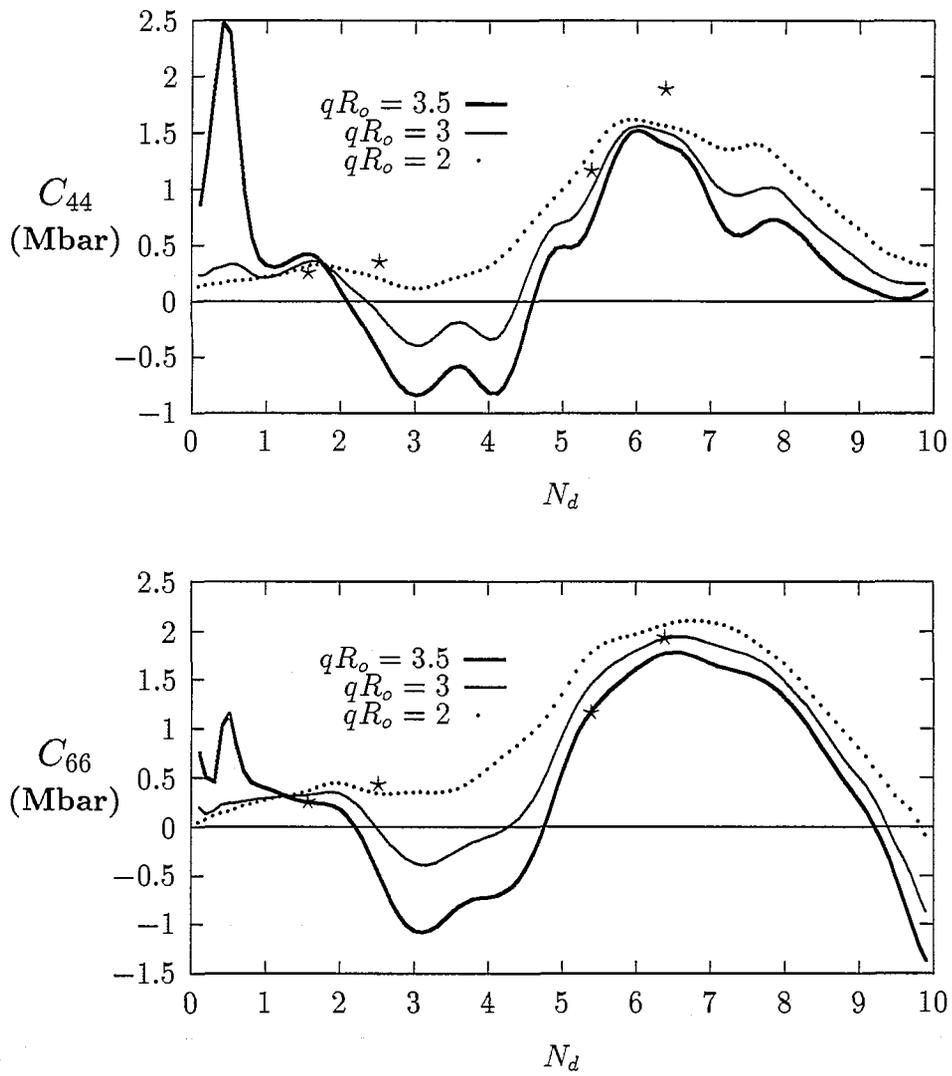


FIG. 2.9 - Constantes élastiques de l'HC en fonction du remplissage en électrons pour la série 4d : (a) C_{44} et (b) C_{66} . Les traits sont le résultat du modèle pour différentes valeurs du paramètre qR_o et les étoiles sont les résultats expérimentaux [SW71].

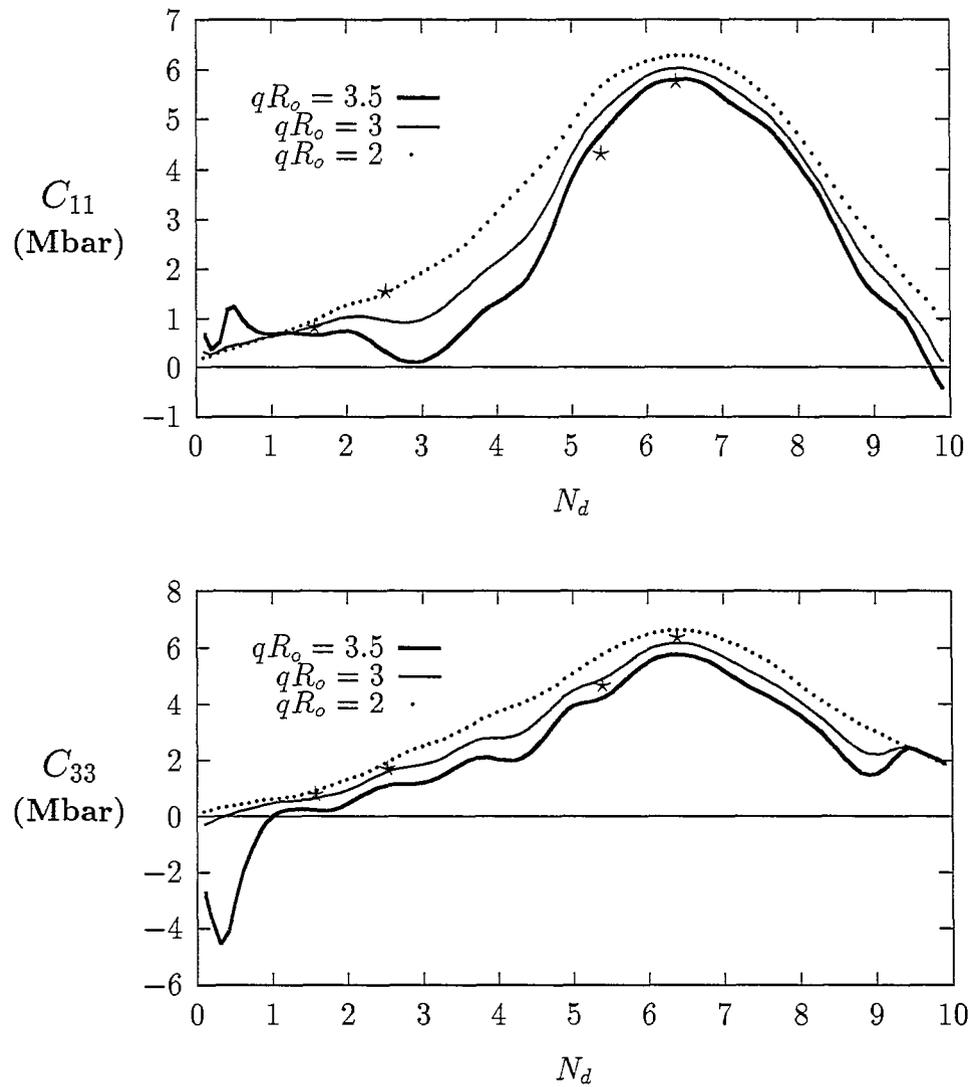


FIG. 2.10 - Constantes élastiques de l'HC en fonction du remplissage en électrons pour la série 4d : (a) C_{11} et (b) C_{33} . Les traits sont le résultat du modèle pour différentes valeurs du paramètre qR_o et les étoiles sont les résultats expérimentaux [SW71].

2.3.2 Structure CFC

Expérimentalement, la phase CFC est stable énergétiquement et mécaniquement. Dans notre modèle, la structure CFC est énergétiquement plus favorable que les structures HC et CC en fin de bande et instable mécaniquement. Les valeurs négatives des constantes élastiques en fin de bande sont dues aux limitations du modèle dans cette région. L'accord des résultats du modèle avec les valeurs expérimentales de Ag est donc fortuite (cf fig. 2.11).

La constante élastique C' , pour des valeurs importantes du paramètre qR_o varie peu en fonction de qR_o (cf fig. 2.11). La constante élastique C_{44} permet de mieux faire la distinction entre les différentes valeurs de qR_o et tend à éliminer les deux valeurs extrêmes de qR_o pour conserver la valeur $qR_o = 3$. Un point obtenu par des calculs *ab initio* sur Zr, en équilibre métastable dans la structure CFC, confirme encore que pour les faibles remplissages, la valeur $qR_o = 2$ est plus adéquate. En effet la constante C' de Zr CFC est négative pour les deux autres valeurs du paramètre qR_o .

2.4 Constantes élastiques des métaux de transition de structure CC

2.4.1 Introduction

La méthode de récursion a déjà été appliquée pour étudier la variation des constantes élastiques C_{44} et C' en fonction du remplissage en électrons [PR78, MHT84]. Mais l'étude de la convergence de ces constantes en fonction du nombre de moments exacts de la densité d'états n'a pas été réalisée. Or cette étude est d'un intérêt capital pour juger de l'apport d'un modèle énergétique développé au-delà de l'approximation du second moment.

Les potentiels empiriques ont toujours échoué pour reproduire le durcissement de la constante élastique C' dans les métaux CC de la colonne VI. Une approximation du second moment ne prend pas en compte les angles entre les liaisons atomiques. Or les forces angulaires ont une importance toute particulière dans une structure ouverte comme la structure CC. Pour remédier à cet handicap, de nombreux potentiels de type empirique ont été développés sur la base de l'approximation du 4ième moment de la densité d'états locale [Mor90, Car91, Foi92b]. Il sera intéressant d'étudier, dans le cadre de ce modèle, le niveau de convergence atteint avec une approximation du 4ième moment de la densité d'états locale.

Dans une première partie nous montrons l'influence du paramètre libre qR_o du modèle sur la valeur des constantes élastiques. Nous présentons ensuite l'étude de la convergence des constantes élastiques de cisaillement pur, C' et C_{44} en fonction du nombre de moments exacts de la densité d'états.

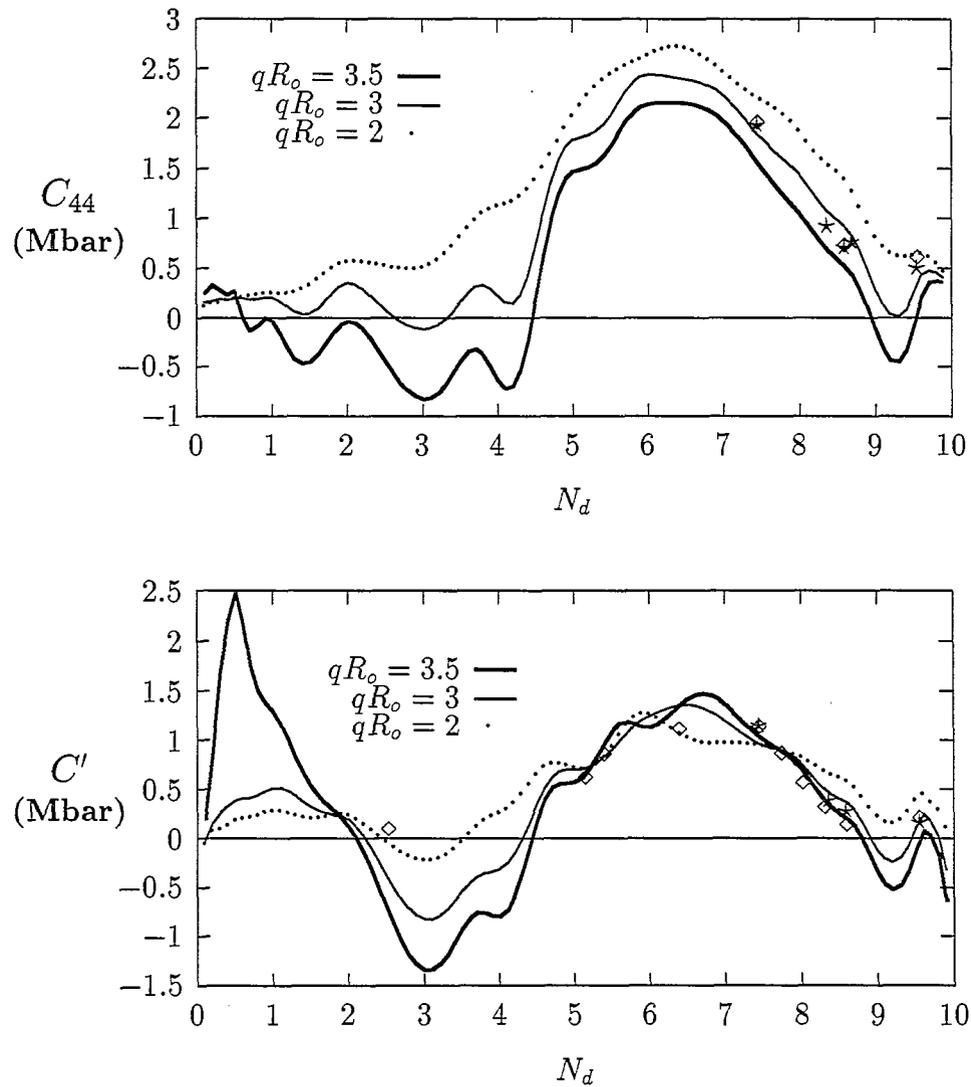


FIG. 2.11 - Constantes élastiques du CFC en fonction du remplissage en électrons pour la série 4d: (a) C_{44} et (b) C' . Les traits sont le résultat du modèle à μ_{38} pour différentes valeurs du paramètre qR_o , les étoiles sont les résultats expérimentaux [SW71] et les losanges ceux des calculs ab initio [SEWB93a].

2.4.2 Influence du paramètre qR_o

Les valeurs expérimentales des constantes élastiques des alliages Zr_xNb_{1-x} ($x = 0, 4 - 1$), Nb_xMo_{1-x} ($x = 0 - 1$) et Mo_xRe_{1-x} ($x = 0 - 0.7$), sont mesurées à basse température. En revanche la constante élastique de Zr, CC à haute température, est donnée pour une température au-dessus de la température de transition de phase CC-HC. Les points expérimentaux associés aux alliages permettent de balayer de façon presque continue, la zone de stabilité énergétique de la phase CC par rapport aux phases HC et CFC ($N_d = 2.5 - 4.5$) (cf fig. 1.21).

Le modèle reproduit les fortes variations expérimentales des constantes de cisaillement pur C_{44} et C' .

- Constante élastique C_{44}

On obtient un très bon accord quantitatif entre Nb et Mo. Le changement de pente est parfaitement reproduit par le modèle pour le remplissage en électrons, $N_d \simeq 3.9$.

- Constante élastique C'

L'accord quantitatif est moins bon, mais les fortes variations des points expérimentaux sont bien retrouvées par le modèle :

- valeur très faible pour un remplissage proche de celui de Zr
- augmentation de C' de Zr à Nb et augmentation encore plus forte de Nb à Mo.
- changement de pente expérimental à la composition $Nb_{0.3}Mo_{0.7}$ ($N_d = 4.16$), qui correspond au point singulier observé dans le modèle à $N_d = 3.9$.
- l'élément Re de la série $5d$ permet de faire apparaître le maximum pointu de la constante élastique au niveau de Mo. Ce maximum est reproduit par le modèle, mais avec un mauvais accord quantitatif.

En ajustant les paramètres du modèle, nous n'avons jamais réussi à obtenir un meilleur accord quantitatif pour la constante C' de Mo. Il semble que le rôle des électrons s et p est non négligeable pour cet élément.

Les points singuliers correspondant aux brusques changements de pente ne peuvent être reproduits par la méthode de récursion mais apparaissent de façon évidente sur le calcul "exact" effectué par Willaime [Wil94] dans l'espace réciproque (cf fig. 2.13). De même les points expérimentaux sont obtenus pour une température finie et les effets anharmoniques cumulés avec les effets d'alliages ont tendance à "adoucir" les singularités [SF81].

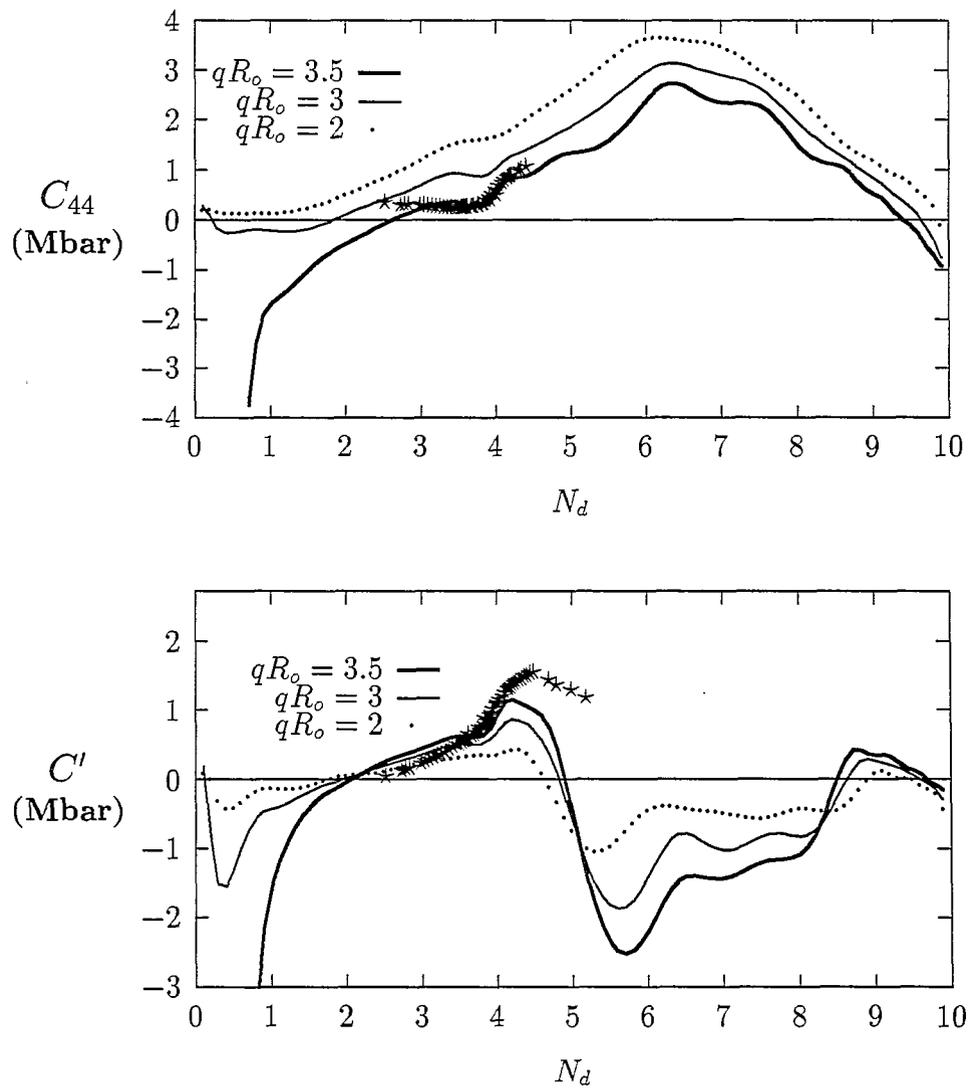


FIG. 2.12 - Constantes élastiques de la structure CC en fonction du remplissage en électrons pour la série 4d : (a) C_{44} et (b) C' . Les traits sont le résultat du modèle pour différentes valeurs du paramètre qR_o , les étoiles sont les résultats expérimentaux rassemblés dans l'article [SF81].

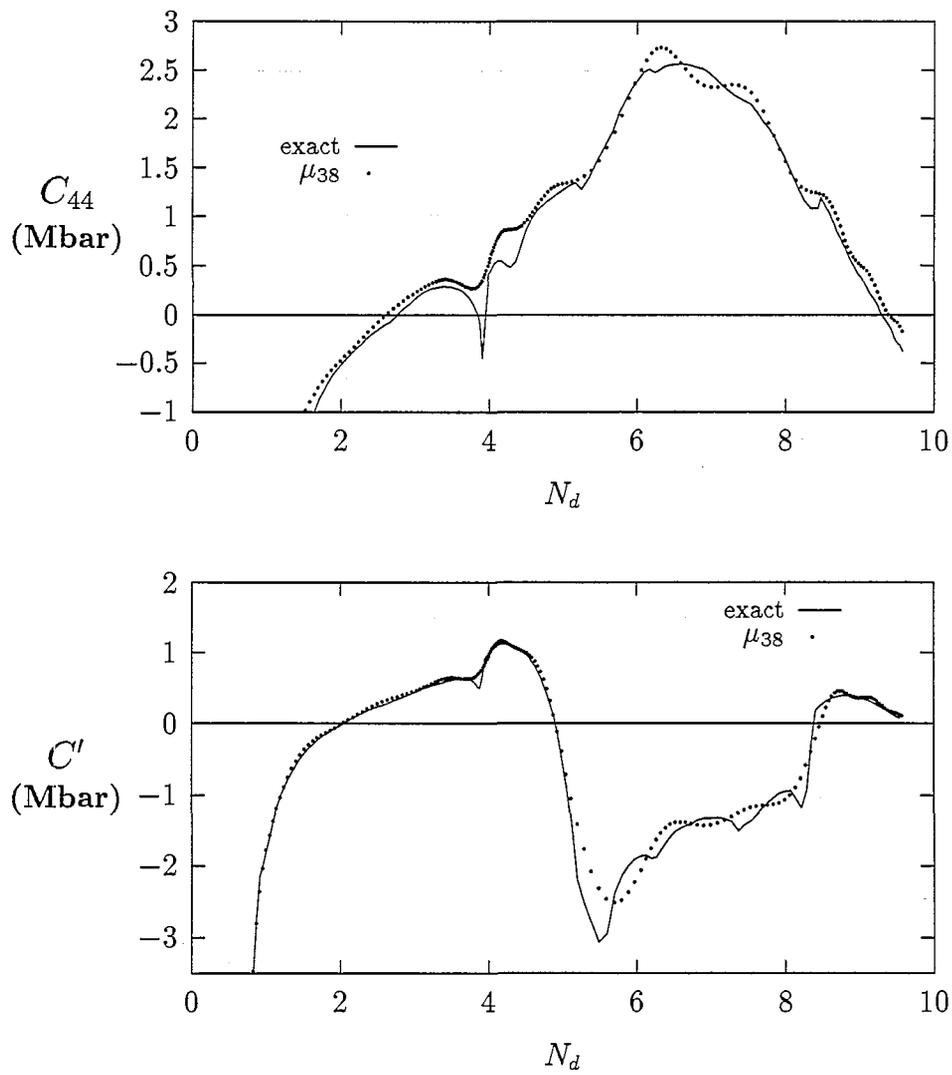


FIG. 2.13 - Constantes élastiques de la structure CC en fonction du remplissage en électrons pour la série 4d : C_{44} et C' . Les traits sont le résultat exact du modèle et les pointillés sont le résultat approximé à μ_{38} . Le paramètre qR_o est égal à 3.5.

Le meilleur accord quantitatif est obtenu pour la valeur de 3.5 du paramètre qR_o (cf fig. 2.12). Or nous avons noté que pour obtenir la stabilité mécanique de Zr HC le paramètre qR_o doit être fixé à une valeur assez faible (environ 2). Le modèle prévoit donc une forte variation du paramètre qR_o entre Zr et Nb.

2.4.3 Convergence en fonction des moments de la densité d'états

L'étude de la convergence des constantes élastiques de la structure CC montre, comme pour les structures compactes (cf article), que les principales tendances sont reproduites avec une approximation du 5ième moment de la densité d'états locale.

L'approximation du second moment est particulièrement inadaptée pour décrire la variation en fonction du remplissage de la constante élastique C' . En effet, nous retrouvons un des résultats classiques des potentiels empiriques au second moment : la constante C' est pratiquement nulle. Un modèle au second moment ne peut reproduire le fort durcissement de C' de la colonne IV à la colonne VI et s'écarte de plus en plus de la courbe exacte quand on augmente le remplissage en électrons.

Nous indiquons également qu'un modèle approximé au 4ième moment ne reproduit environ que la moitié du durcissement de la constante C' et surestime clairement la constante C_{44} . Au vue de cette étude, nous pouvons affirmer qu'un modèle empirique développé jusqu'au 4ième moment de la densité d'états n'est pas suffisant pour obtenir les bonnes propriétés élastiques des métaux CC.

2.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la variation des constantes élastiques en fonction du remplissage en électrons des structures HC, CFC et CC.

La variation globale d'une constante élastique est étonnamment bien reproduite par ce modèle. Ce résultat est d'autant plus appréciable, quand on compare la variation de nos courbes avec celle de type parabolique associée à l'approximation du second moment. La différence entre notre modèle et l'approximation du second moment est particulièrement importante pour les constantes de cisaillement pur, C' et C_{44} des structures CFC et CC et C_{44} et C_{66} de la structure HC. Celles-ci décrivent des déformations qui conservent le volume et ne contiennent aucune contribution du module de compressibilité. La contribution du second moment associée à ces constantes est donc faible et ne cache pas les contributions des moments supérieurs. Ceci explique la faiblesse d'une approximation du second moment pour décrire ces constantes. En revanche les constantes élastiques C_{11} et C_{33} de l'HC ont

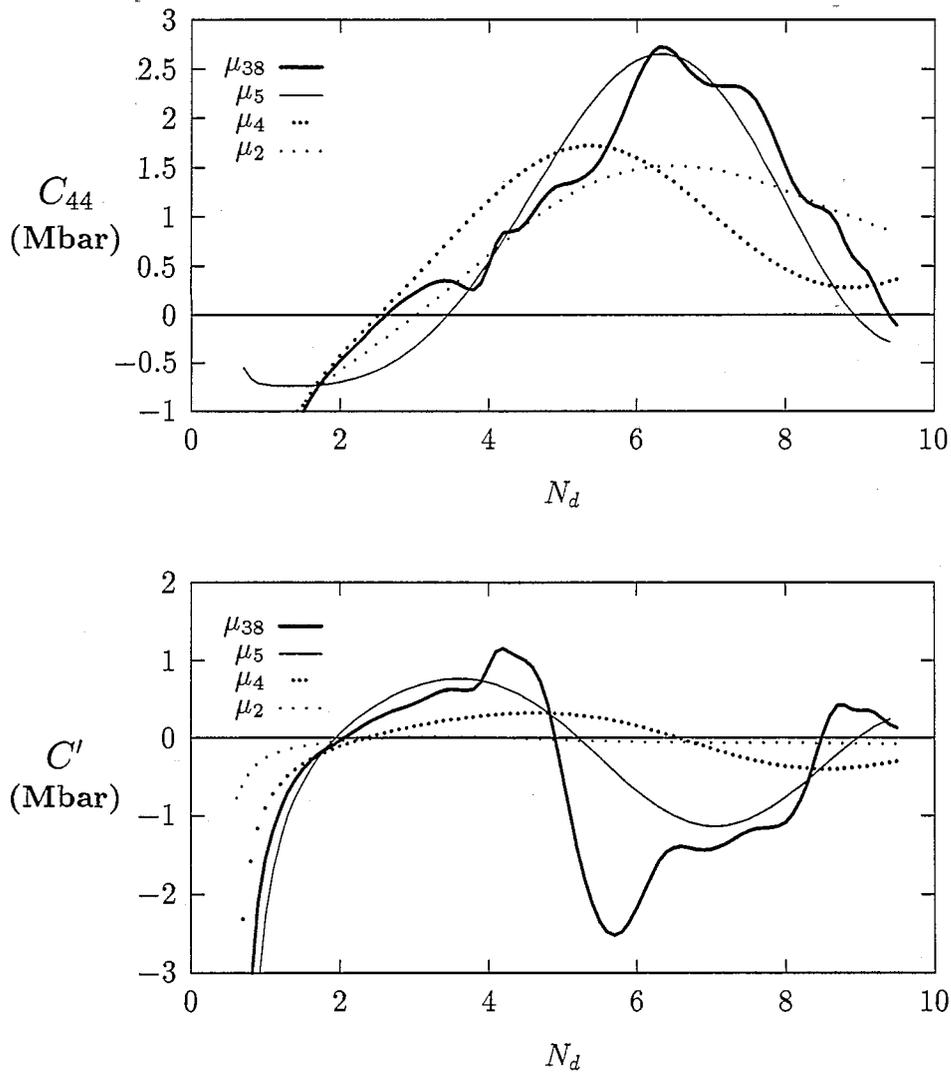


FIG. 2.14 - Constantes élastiques du CC en fonction du remplissage en électrons pour la série 4d : C_{44} et C' . Les traits sont le résultat du modèle pour différents degrés d'approximation de la densité d'états. Le paramètre qR_o est égal à 3.5.

une contribution du second moment importante et l'allure générale de la courbe associée à l'approximation du second moment est en très bon accord avec le résultat exact.

Si nous concentrons notre attention sur les zones de stabilité de chacune des structures, nous remarquons que

- les propriétés élastiques de la structure HC ne sont pas mieux décrites avec une approximation au-delà du second moment (cf article figs. 2.3 et 2.4).
- une approximation du 5ième moment constitue un progrès spectaculaire pour décrire le durcissement des constantes élastiques de Rh et Pd observé expérimentalement et les calculs *ab initio* confortent ces résultats, même au-delà de la zone de stabilité de la phase CFC (cf article fig. 2.2). En effet les valeurs négatives de la constante C' , que nous avons obtenues pour les remplissages en électrons correspondant aux colonnes V et VI, et la forte augmentation de C' pour atteindre un maximum au niveau de $N_d = 7$, sont confirmées par les calculs *ab initio* [WESB92, SEWB93a, CWSW94]. Les potentiels empiriques avaient déjà montré leur inaptitude à décrire le durcissement de la constante C' de Rh et Ir [RGL89, CR93].
- Notre modèle énergétique appliqué au calcul de la constante C' des métaux CC montre à quel point une approximation du second moment est insuffisante pour décrire son durcissement (cf fig. 2.14). En effet la constante C' dérivée de l'approximation du second moment est presque nulle dans toute la zone de stabilité de la phase CC ($2.5 < N_d < 4.5$). De même, une approximation du 4ième moment n'est pas suffisante pour reproduire correctement le durcissement de la constante C' (cf fig. 2.14). C'est pourquoi, nous doutons de la capacité d'un potentiel empirique dérivé de l'approximation du 4ième moment de la densité d'états à reproduire les bonnes propriétés élastiques des métaux CC, surtout ceux de la colonne VI où le durcissement de C' est maximum [Mor90, Car91, Foi92b]. En revanche, la tendance générale de la constante C_{44} dans la zone de stabilité de la phase CC est très bien donnée par une approximation du second moment.

Les principales tendances expérimentales sont décrites à partir d'une approximation du 5ième moment de la densité d'états pour toutes les constantes élastiques des trois structures.

Cette étude de convergence permet de proposer une nouvelle stratégie d'ajustement. Si en pratique le degré d'approximation du modèle est en dessous du seuil de stabilisation de la description des constantes élastiques, il serait indiqué de ne pas forcer l'ajustement aux valeurs expérimentales mais plutôt de tenir compte de l'état de convergence de la grandeur. Par exemple les adeptes des potentiels empiriques approximés au 4ième moment devraient

plutôt ajuster les paramètres de M_0 sur une constante C' bien plus faible que la valeur expérimentale.

Le calcul "exact" des constantes élastiques fait apparaître leur structure complexe et leur forte sensibilité aux détails de la densité d'états. Des singularités ou des minima et maxima profonds apparaissent pour certains remplissages en électrons. Nous avons montré que ceux-ci étaient reliés aux singularités de la densité d'états (cf article fig. 2.5). L'approximation des Liaisons Fortes est capable de mettre en évidence ce genre de détails et de reproduire ainsi les singularités expérimentales observées dans les métaux CC (cf fig. 2.12). Mais ce résultat est également assez préoccupant, car les détails de la densité d'états dépendent beaucoup des paramètres du modèle et peuvent modifier de façon conséquente la valeur d'une constante élastique.

Chapitre 3

Energie de formation de la lacune

3.1 Introduction

Les défauts ponctuels intrinsèques comme les lacunes existent dans les métaux purs à l'équilibre thermique. Les lacunes peuvent être produites simplement en chauffant le cristal. Des lacunes sont aussi créées dans des conditions hors d'équilibre, par irradiation avec des neutrons, des ions ou des électrons, par trempe ou par déformation plastique. Dans les métaux purs et dans la plupart des alliages, ce sont les lacunes qui sont le plus souvent à l'origine des phénomènes de transport d'atomes activé thermiquement. Par conséquent, les propriétés des lacunes influencent directement le transport atomique et leur connaissance est indispensable pour l'étude thermodynamique et cinétique des métaux.

On caractérise généralement une lacune par son enthalpie de formation et de migration, son volume de formation et récemment, grâce aux simulations numériques à l'échelle atomique, par sa configuration locale [VA86]. A température finie, interviennent également les entropies de formation et de migration.

Malheureusement, ces grandeurs sont à la fois très difficiles à mesurer expérimentalement et à calculer de façon quantitative. Les résultats expérimentaux ne sont pas toujours fiables et des différences importantes existent encore entre les différentes techniques de mesures [Ehr91]. La technique la plus fiable et la plus couramment utilisée est l'annihilation de positrons qui donne accès à la concentration lacunaire. Cependant cette technique a échoué pour Ti et Zr où les positrons, de façon inexplicable, ne sont pas piégés [HSC76, HS77].

La détermination des énergies de formation par des calculs *ab initio* est encore très délicate et les résultats obtenus avec l'approximation des Liaisons Fortes restent trop rares.

- **Calculs *ab initio***

Les méthodes *ab initio* sont maintenant parfaitement fiables pour calculer les énergies de cohésion, les paramètres de maille, et le sont de plus en plus pour le calcul des constantes

élastiques [SEWB93b] pour des cristaux parfaits. La difficulté actuelle est d'utiliser le même type de méthode pour étudier des matériaux contenant des défauts et/ou des impuretés. La perte de la symétrie de translation rend ces études beaucoup plus complexes qu'un calcul de structure de bande classique. Il faut alors traiter des systèmes avec beaucoup d'atomes (minimum 54 pour l'étude d'une lacune dans la structure CC) et une étude des défauts exige souvent un calcul de relaxation des positions atomiques autour du défaut pour obtenir l'équilibre mécanique.

Les premiers calculs fiables ont été réalisés sur l'aluminium [Gil89, Fin90, VG91] avec une méthode fondée sur l'approche LDA: la "plane-wave pseudopotential method". D'autres calculs sur le lithium [BYWM92, PCV⁺92, FBEF93] et le sodium [BFE⁺94] réalisés avec la même méthode mais aussi avec une autre approximation de l'approche LDA (méthode Linear Augmented Plane Wave) [PCV⁺92] sont en très bon accord avec l'expérience. Les problèmes techniques semblent avoir été surmontés pour les métaux alcalins puisque des approches différentes de la théorie LDA utilisant des approximations différentes donnent les mêmes résultats.

Pour les métaux de transition où les électrons sont plutôt localisés autour des atomes, les méthodes de "pseudo-potentiels" sont difficiles à appliquer. Dederichs *et al.* [DHD⁺91], en étendant la méthode KKR au cas de potentiels non sphériques (appelée Full Potential KKR), ont montré que des énergies de formation correctes pouvaient être obtenues pour les métaux de transition CFC, en tout cas pour Cu et Ag. La relaxation des atomes autour de la lacune n'a pas été traitée mais une estimation de l'énergie de relaxation est donnée pour Cu (0.05 eV), qui représente quelques pour cents de l'énergie de formation. Les multiples approximations effectuées au cours du calcul donnent des variations très importantes de la valeur des énergies de formation. Il semble que la maîtrise de toutes ces approximations ne soit pas encore totale.

Le formalisme des méthodes *ab initio* a beaucoup progressé et a réussi à s'affranchir des conditions de symétrie sphérique qui étaient imposées par les approximations traditionnelles de l'approche LDA et qui sont trop restrictives pour traiter les défauts dans les métaux de transition [DHD⁺91, BPEF91]. Seul le cas des structures compactes a été abordé où les raccordements entre les potentiels centrés sur chaque atome peuvent être traités de façon raisonnable. Le cas des structures ouvertes comme le CC n'est pas encore résolu.

• Approximation des Liaisons Fortes

Le modèle des Liaisons Fortes au-delà de l'approximation du second moment a été peu exploité pour le calcul de défauts dans les métaux de transition [Ger69, Leg85, PS88, OFPS87]. Pourtant ce modèle a tous les attraits pour étudier les défauts dans les métaux: (i) associée à une méthode de résolution dans l'espace réel comme la méthode de récursion, elle per-

met d'avoir une approche locale du défaut ; (ii) étant une théorie simplifiée de la structure électronique, elle exige beaucoup moins de temps de calcul qu'une méthode *ab initio*. Mais les difficultés théoriques telles que la distribution des charges autour du défaut (cf par. 3.2.4) et le calcul des forces pour étudier la relaxation des atomes autour du défaut (cf par. 3.2.5) ont limité les applications.

- Approximation du second moment

Allan et Lannoo [AL76a] furent les premiers à utiliser un modèle énergétique approximé au second moment et comprenant une partie répulsive (modèle de Ducastelle [Duc70]) pour traiter la lacune dans les métaux de transition. Ils ont résolu le problème d'autocoherence du modèle en introduisant la condition de neutralité locale [AL76b].

Les potentiels empiriques (de type second moment ou de paires [MB84]) prédisent tous une relaxation des premiers voisins de la lacune vers la lacune et des seconds voisins vers l'extérieur [AL76a, Mas82b, MB85, RGL89, WM90]. L'amplitude des relaxations obtenue avec des potentiels empiriques approximés au second moment est faible et toujours inférieure à 5 % de la distance d'équilibre entre premiers voisins [AL76a], même pour les métaux CC.¹ [Mas82b, MB85].

La contribution de l'énergie de relaxation à l'énergie de formation de la lacune dépend beaucoup des modèles énergétiques et de la structure cristallographique étudiée. En effet cette contribution ne dépasse pas 3 % pour les métaux CFC modélisés avec un potentiel RGL [RGL89] et est comprise entre 1,5 % et 25 % pour les métaux CC : entre 1,5 % et 10 % avec les potentiels de Finnis et Sinclair [MB85], 16,5 % pour Mo [Mas82b] et 25 % pour Zr [WM90].

- Au delà du second moment

Gerl a montré en 1969 l'influence du remplissage en électrons sur l'énergie de formation de la lacune rapportée à l'énergie de cohésion, avec un modèle fondé sur l'approximation des Liaisons Fortes sans partie répulsive, en moyennant les orbitales *d* par une orbitale de type *s* et en approximant les densités d'états locales au 4ième moment [Ger69].

Ohta *et al.* [OFPS87] sont à l'origine du calcul le plus complet réalisé avec la méthode de récursion des énergies de formation de la lacune, des forces et de la relaxation des positions des atomes autour de la lacune dans les métaux de transition CC (Zr CC à haute température, Nb, Mo et Tc instable dans la structure CC). Le modèle énergétique traité par la méthode de récursion est exact jusqu'au cinquième moment de la densité d'états (une étude de convergence ayant montré que les résultats étaient stables pour un développement de la

1. à l'exception du Zr où l'amplitude de relaxation est de l'ordre de 10 % de la distance entre premiers voisins [WM90].

densité d'états à des moments supérieurs). Ils proposent une méthode approximée, à partir des mesures des constantes de force expérimentales du cristal parfait, pour estimer le champ de déplacement des voisins de la lacune et l'énergie de relaxation associée. Ils obtiennent des énergies des déplacements dus à la relaxation très faibles par rapport à l'énergie de formation de la lacune et contrairement aux potentiels empiriques (potentiels de paires ou de type second moment), les premiers voisins de la lacune dans Nb et Mo relaxent vers l'extérieur et non pas vers la lacune.

Sachant que les résultats obtenus avec un modèle de Liaisons Fortes dépendent beaucoup de la valeur des paramètres introduits dans le modèle, nous proposons une étude qualitative mais plus complète de l'énergie de formation et de la relaxation des atomes autour de la lacune, en fonction du remplissage en électrons. Ce type de représentation permet de mieux comprendre les tendances auxquelles on peut s'attendre d'une colonne à l'autre des métaux de transition, de mieux apprécier les corrélations de la grandeur étudiée avec d'autres propriétés physiques et d'isoler les anomalies observées en fonction du remplissage en électrons.

Nous présentons non seulement l'énergie de formation de la lacune dans la structure CC, mais aussi celle associée aux structures HC et CFC. Nous étudions ensuite la relaxation des atomes autour de la lacune dans la structure CC, où on s'attend d'après Ohta *et al.* à des changements de sens de la relaxation. Avant d'exposer les variations de ces propriétés en fonction du remplissage en électrons, nous développons dans un premier paragraphe, les difficultés techniques rencontrées dans cette méthode. Nous précisons notre choix pour le calcul des forces et la façon dont nous traitons l'autocohérence du potentiel. Nous donnons les différences fondamentales entre un formalisme de potentiel de paires et celui d'un potentiel à "N-corps". Nous discutons tout particulièrement le lien entre un potentiel empirique approximé au second moment et notre modèle énergétique.

3.2 Calcul de l'énergie de formation de la lacune

3.2.1 Ensembles thermodynamiques

La définition exacte de l'énergie de formation dépend des conditions dans lesquelles la lacune est produite. Celle-ci est généralement produite soit à pression constante, P , soit à volume constant, V , soit à paramètre de maille fixé, a . Nous appellerons $E(N_{\text{at}}, n, V)$, l'énergie du cristal de N_{at} atomes, contenant n lacunes et de volume total V . On définit alors l'énergie de formation d'une lacune dans les situations les plus souvent rencontrées :

- (i) Energie de formation à pression constante : nombre d'atomes, N_{at} , température, T , et pression, P , constants.

$$E_{fv}^p = E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 1, V + V_{fv}) - E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 0, V) \quad (3.1)$$

La variation de volume, V_{fv} à pression constante est appelée volume de formation de la lacune.

- (ii) Energie de formation à volume constant : nombre d'atomes, N_{at} , température, T , et volume total, V , sont constants.

$$E_{fv}^v = E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 1, V) - E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 0, V) \quad (3.2)$$

- (iii) Energie de formation à paramètre de maille constant : cette dernière situation où le nombre d'atomes, N_{at} , la température, T , et le paramètre de maille, a , sont constants, est apparue pour simplifier les conditions de simulations.

$$E_{fv}^a = E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 1, a) - E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 0, a) \quad (3.3)$$

Pour un système de taille finie, les trois énergies de formation ne sont pas égales et il existe des relations entre elles [VG91]. En revanche, dans un cristal infini sous pression nulle, il est équivalent de travailler dans les trois types de condition.

Pour le calcul en récursion, le système est par construction infini (prolongement infini de la fraction continue) et la pression initiale est nulle. Nous effectuons donc un calcul sur réseau rigide avec le paramètre de maille d'équilibre du cristal parfait.

3.2.2 Energie de formation dérivée de potentiels empiriques

Les expressions analytiques de l'énergie de formation de la lacune, avant relaxation calculées avec les potentiels empiriques sont généralement posées dans les conditions suivantes : nombre d'atomes, température et paramètre de maille constants.

• Potentiel de paires

Pour un potentiel de paires et pour des interactions limitées aux premiers voisins, la contribution à l'énergie totale de l'atome i est proportionnelle à son nombre de voisins, Z :

$$E_{\text{coh}}(i) = -\frac{Z\Phi}{2}. \quad (3.4)$$

où Φ est l'énergie d'interaction entre premiers voisins.

Pour un cristal de N_{at} atomes avec un paramètre de maille, a , l'énergie de formation, E_{fv} , est égale à :

$$\begin{aligned}
E_{fv} &= E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 1, a) - E_{\text{tot}}(N_{\text{at}}, 0, a) \\
&= \left[(N_{\text{at}} - Z) \frac{Z\Phi}{2} + Z(Z-1) \frac{\Phi}{2} \right] - \left[N_{\text{at}} \frac{Z\Phi}{2} \right] \\
&= -\frac{Z\Phi}{2}
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Quelle que soit la valeur des paramètres du modèle, l'énergie de formation de la lacune est toujours égale à l'énergie de cohésion du cristal. Or, expérimentalement, l'énergie de formation est comprise entre le tiers et la moitié de l'énergie de cohésion. L'incapacité des potentiels de paires à reproduire des valeurs raisonnables de l'énergie de formation d'une lacune est une des raisons qui ont motivé le développement de "potentiels plus physiques" comme les potentiels approximés au second moment.

Notons de plus que pour un potentiel de paires avec des interactions limitées aux premiers voisins, il n'y a aucune relaxation des voisins de la lacune.

• Potentiel approximé au second moment

Rosato, Guillopé et Legrand [RGL89] ont proposé des potentiels approximés au second moment introduisant le même type d'intégrales de sauts et la même partie répulsive que notre modèle énergétique, et obtiennent, pour des interactions limitées aux premiers voisins, l'expression de l'énergie de formation de la lacune au premier ordre en $1/Z$:

$$E_{fv} = \left[\frac{E_{\text{coh}}}{2} \right] \left[\frac{p/q - 2}{p/q - 1} \right] \left[1 + \frac{p/q}{4Z(p/q - 2)} \right] \tag{3.6}$$

D'après "l'équation d'états universelle" de Rose *et al.* [RSF83], le quotient p/q est environ égal à 3 (cf par. 1.4.3) pour tous les éléments de transition. Le rapport de l'énergie de formation sur l'énergie de cohésion dépend également peu de la structure (donné par le nombre de voisins Z). L'énergie de formation de la lacune est alors comprise entre un quart et un tiers de l'énergie de cohésion. Un potentiel approximé au second moment ou à "N-corps" donne des énergies de formation d'une lacune beaucoup plus proches de l'expérience. Ce progrès très important par rapport aux résultats obtenus avec les potentiels de paires est dû au caractère à N-corps de ces potentiels : l'abaissement de l'énergie de formation est dû au renforcement des liaisons entre premiers voisins de la lacune. En effet, la contribution d'une paire de premiers voisins à l'énergie de cohésion est égale à E_{coh}/Z , donc proportionnelle à $1/\sqrt{Z}$. En présence d'une lacune, les atomes premiers voisins de la lacune perdent un voisin et l'énergie de liaison avec ses autres voisins devient proportionnelle à $1/\sqrt{Z-1}$. La liaison est donc renforcée. Par contre, l'énergie de liaison entre premiers voisins, dans un cristal simulé par un potentiel de paires, ne dépend pas de Z et n'est donc pas influencée par la présence d'une lacune.

3.2.3 Milieu infini et approximation du second moment

Dans ce paragraphe, nous discutons les différences de comportement en présence d'une lacune de deux modèles au second moment dérivés de la méthode de récursion. Nous montrons que le potentiel empirique dérivé de la recursion dans le paragraphe (1.3.5.1) n'est plus équivalent à un calcul direct en récursion. En effet pour le calcul de l'énergie de formation de la lacune, nous avons adopté une procédure de prolongement des fractions continues qui diffère de celle adoptée dans les situations où tous les atomes sont équivalents. Les deux potentiels au second moment, n'ayant plus la même règle de prolongement, ont leurs moments supérieurs à deux qui diffèrent.

•Nouvelle approche adoptée pour le prolongement

Nous présentons la nouvelle approche adoptée pour déterminer le prolongement d'une fraction continue en présence d'une lacune.

L'approximation de la fraction continue par un prolongement constant simule un milieu infini. L'introduction d'une lacune affecte les atomes au voisinage de la lacune mais ne modifie pas le comportement des atomes à l'infini. Le même prolongement infini est conservé pour toutes les fractions continues associées à chacune des densités d'états locales. Les densités d'états locales ont donc toutes le même support de bande défini par la densité d'états du cristal parfait. Comme nous l'avons expliqué dans l'annexe B, des états discrets isolés peuvent apparaître sur les densités d'états perturbées par la présence de la lacune. Ces états isolés correspondent à des artefacts du prolongement. Nous avons à chaque fois calculé le poids de ces états et jugé que leur contribution est négligeable pour les résultats obtenus.

Dans ce cadre, l'approximation du second moment reste cohérente avec les approximations à des moments d'ordre supérieur de la densité d'états locale. Le prolongement infini de la fraction continue est conservé à la valeur du prolongement infini du volume.

On peut toujours écrire la densité d'états locale de l'atome i sous forme analytique en faisant apparaître le second moment du volume μ_2^o et les premier et second moments locaux en présence du défaut, $\mu_1^{(i)}$ et $\mu_2^{(i)}$:

$$n_i(E) = \frac{10}{2\pi} \frac{(\mu_2^{(i)})_c \sqrt{4\mu_2^o - (E - \mu_1^{(i)})^2}}{(E - \mu_1^{(i)})^2 (\mu_2^o - (\mu_2^{(i)})_c) + ((\mu_2^{(i)})_c)^2} \quad (3.7)$$

avec $(\mu_2^{(i)})_c = \mu_2^{(i)} - (\mu_1^{(i)})^2$.

•Prolongement d'un potentiel empirique

Nous rappelons la forme analytique de la densité d'états dérivée de la fraction continue à termes constants (Eq. 1.41) dans le cas où le premier moment, μ_{i1} est non nul :

$$n_i(E) = \frac{10}{2\pi\sqrt{(\mu_2^{(i)})_c}} \sqrt{4 - \left(\frac{E - \mu_1^{(i)}}{(\mu_2^{(i)})_c}\right)^2}, \quad (3.8)$$

Cette formule de potentiel empirique posée, le comportement du prolongement de la fraction continue associée est automatiquement fixée. Ce prolongement s'exprime en fonction du second moment (cf par. 1.3.5.1). Le prolongement infini suit donc systématiquement le second moment et la notion de milieu infini statique n'existe pas.

Le potentiel de type empirique ne dépend que de l'environnement local de l'atome. En revanche l'approche en récursion développée en présence de la lacune fait intervenir également les conditions limites de volume.

Nous avons testé ces deux approximations sur le calcul de l'énergie de formation de la lacune dans la structure CC (cf figs. 3.9, 3.11 et 3.12).

3.2.4 Calcul autocohérent dans l'approximation des Liaisons Fortes

3.2.4.1 Condition de neutralité locale

Une perturbation locale, comme par exemple la présence d'un défaut ponctuel, modifie toutes les densités d'états locales, $n_i(E)$. Dans un calcul non autocohérent, ces modifications introduisent un déplacement non physique du niveau de Fermi afin de conserver le nombre total d'états constant (règle de somme de Friedel [Fri58]):

$$\int_{-\infty}^{E_f^\circ + \Delta E_f} n(E) dE = \int_{-\infty}^{E_f^\circ} n^\circ(E) dE, \quad (3.9)$$

où E_f° et $n^\circ(E)$ désignent le niveau de Fermi et la densité d'états totale du cristal parfait et $E_f^\circ + \Delta E_f$ et $n(E)$ sont le niveau de Fermi et la densité d'états totale du cristal en présence du défaut.

Allan et Lannoo [AL76b] ont proposé une procédure empirique autocohérente : la condition de neutralité locale, i. e., la conservation du nombre d'électrons sur chacun des atomes à leur valeur initiale dans le cristal parfait où tous les atomes sont neutres. Cette condition de neutralité locale implique un ajustement des niveaux atomiques effectifs ε_i sur chacun des sites i .

Le nombre d'électrons associé au site i dans le cristal parfait est égal à :

$$N^\circ = \int_{-\infty}^{E_f^\circ} n_{\varepsilon_i^\circ}(E) dE \quad (3.10)$$

où ε° est le niveau atomique de l'atome dans le cristal parfait. Les atomes étant équivalents, tous les niveaux atomiques sont égaux. Par convention, le niveau atomique des atomes dans le cristal parfait est pris pour origine des énergies. ε° est donc égal à 0.

En présence d'un défaut, la densité d'états varie et devient $n^\circ + \Delta n_{i,\delta\varepsilon_i}$ et le niveau atomique ε_i est modifié pour conserver le nombre d'électrons N° .

$$\Delta N_i = \int_{-\infty}^{E_f^\circ} (n^\circ + \Delta n_{i,\delta\varepsilon_i})(E) dE - \int_{-\infty}^{E_f^\circ} n^\circ(E) dE = 0 \quad (3.11)$$

3.2.4.2 Estimation au premier ordre des niveaux atomiques effectifs

Pour assurer la condition de neutralité locale sur tous les atomes, il est nécessaire de calculer de façon itérative l'ensemble des niveaux atomiques. En effet, la variation d'un niveau atomique modifie les autres niveaux atomiques. Pour éviter cette boucle itérative, il est possible d'approximer au premier ordre la variation des niveaux atomiques $\delta\varepsilon_i$.

La théorie des perturbations donne la variation au premier ordre des énergies propres du système en fonction de la variation des niveaux atomiques. La densité d'états n_{i,ε_i} centrée sur le niveau ε_i est égale au premier ordre à la densité d'états $n_{i,\varepsilon_i=0}$ décalée de ε_i :

$$n_{i,\delta\varepsilon_i}(E) \simeq n_{i,\varepsilon_i=0}(E - \delta\varepsilon_i) \quad (3.12)$$

On approxime alors la différence du nombre d'électrons, $(N_i - N^\circ)$, sur le site i :

$$\begin{aligned} (N_i - N^\circ)(E_f^\circ) &\simeq \int_{-\infty}^{E_f^\circ} n_{i,\varepsilon_i=0}(E - \delta\varepsilon_i) dE - \int_{-\infty}^{E_f^\circ} n^\circ(E) dE \\ &\simeq \int_{-\infty}^{E_f^\circ - \delta\varepsilon_i} n_{i,\varepsilon_i=0}(E) dE - \int_{-\infty}^{E_f^\circ} n^\circ(E) dE \end{aligned} \quad (3.13)$$

Un développement limité au premier ordre permet d'estimer la variation du niveau atomique $\delta\varepsilon_i$:

$$\begin{aligned} (N_i - N^\circ)(E_f^\circ) &\simeq \int_{-\infty}^{E_f^\circ} (n_{i,0} - n^\circ)(E) dE + \int_{E_f^\circ}^{E_f^\circ - \delta\varepsilon_i} n_{i,0}(E) dE \\ &\simeq \int_{-\infty}^{E_f^\circ} (n_{i,0} - n^\circ)(E) dE - n_{i,0}(E_f^\circ) \delta\varepsilon_i \end{aligned} \quad (3.14)$$

ce qui donne pour $\delta\varepsilon_i$:

$$\delta\varepsilon_i = + \frac{1}{n_{i,0}(E_f^\circ)} \int_{-\infty}^{E_f^\circ} (n_{i,0} - n^\circ)(E) dE \quad (3.15)$$

3.2.4.3 Variation de l'énergie totale due à la modification de l'hamiltonien

Nous présentons dans l'annexe (E) deux approches pour évaluer la variation de l'énergie totale associée à une modification de l'hamiltonien du système.

En particulier, la partie bande de l'énergie de formation de la lacune est égale à :

$$E_{fv}^b = \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} (E - \delta\varepsilon_i)(n_{i,\delta\varepsilon_i} - n^o)(E) dE \quad (3.16)$$

L'approximation de la partie bande de l'énergie de formation de la lacune donnée par le développement au premier ordre en perturbation est égale à :

$$E_{fv}^b \simeq \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} (E - E_f^o)(n_{i,0} - n^o)(E) dE \quad (3.17)$$

Nous constatons que la variation au premier ordre de l'énergie de bande ne dépend pas de la variation des niveaux atomiques.

On peut montrer également, qu'au premier ordre, le niveau atomique effectif $\delta\varepsilon_i$ est directement relié à la contribution de l'atome i à la dérivée de la partie bande de l'énergie de formation :

$$\delta\varepsilon_i(E_f^o) = \frac{1}{n_{i,0}} \left(\frac{dE_{fv}^b(i)(E)}{dE} \right)_{(E=E_f^o)} \quad (3.18)$$

3.2.4.4 Approximation du second moment

Pour un modèle énergétique approximé au second moment, la variation du niveau atomique, $\delta\varepsilon_i$, s'exprime en fonction du second moment local centré, $(\mu_2)_c^o$, du cristal parfait et du second moment local centré, $(\mu_2^{(i)})_c$, de l'atome i dans le cristal en présence du défaut [AL76b] :

$$\delta\varepsilon_i = \left[1 - \sqrt{(\mu_2^{(i)})_c / \mu_2^o} \right] E_f^o \quad (3.19)$$

Cependant, les potentiels classiques dérivés d'une approximation du second moment de la densité d'états ne tiennent pas compte des différents niveaux atomiques et ne dépendent que des seconds moments locaux, $(\mu_{2i})_c$. Au premier abord, cette dérivation n'est justifiée que pour les éléments de transition qui ont un remplissage en électrons d égal à 5, i. e., $E_f^o = 0$, où la variation du niveau atomique effectif est nulle.

Mais Il a été montré que, si on tient compte de la condition de neutralité locale, La variation de l'énergie totale du système ne dépend que des seconds moments centrés [AL76b,

AFV88]. En particulier, la partie électronique de l'énergie de formation ne dépend pas des niveaux atomiques ε_i :

$$E_{fv}^b = - \left[\int_{-\infty}^{E_f^o} E n^o(E) dE \right] \sum_i^{N_v} \left(1 - \sqrt{(\mu_2^{(i)})_c / \mu_2^o} \right) \quad (3.20)$$

3.2.5 Relaxation des voisins de la lacune

3.2.5.1 Introduction

Pour pouvoir étudier des milieux inhomogènes où les atomes quittent leur position initiale pour atteindre leur position d'équilibre et mettre en œuvre des simulations de Dynamique Moléculaire, il faut pouvoir calculer les forces appliquées sur chacun des atomes du système.

La force agissant sur un atome i est égale à la dérivée de l'énergie totale par rapport aux coordonnées de l'atome :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E_{\text{tot}} \quad (3.21)$$

La contribution à la force du terme répulsif de l'énergie est déduite analytiquement comme pour les potentiels empiriques. En revanche, la résolution de la partie électronique est numérique et nécessite un temps de calcul beaucoup plus long.

Nous présentons dans l'annexe (F) le calcul de la force par un développement en perturbation de l'énergie totale. Cette approche est idéalement la plus appropriée au calcul des forces. Cette méthode est très simple à appliquer dans le cas d'un traitement de l'hamiltonien dans l'espace réciproque. En revanche, des difficultés théoriques demeurent pour associer cette méthode de calcul de la force à la méthode de récursion. Nous présentons ci dessous l'approche que nous avons utilisée pour estimer les forces qui agissent sur les atomes proches d'une lacune.

3.2.5.2 Différence finie

Il est toujours possible d'évaluer la force appliquée sur un atome i , en calculant les dérivées de l'énergie totale du système en fonction des trois coordonnées de l'atome i par différence finie. L'énergie et les forces du système sont alors calculées avec les fonctions de Green diagonales développées en fractions moyennes (cf par. 1.3.4.5). Cette procédure assure la conservation des symétries de rotation et la coïncidence du minimum de l'énergie et de l'annulation de la force. Contrairement à l'approche en perturbation, le calcul de la force par différence finie a une très longue portée (définie par l'amas de récursion) et peut très vite se révéler impraticable. Cependant elle a été appliquée avec succès à l'étude des

dislocations dans Ti [Leg85], et des relaxations de surfaces dans les métaux de transition CC [LTDS86, LL88].

Nous appliquons cette méthode au calcul des forces agissant sur les atomes voisins de la lacune dans la structure CC. Nous arrêtons le calcul des forces aux cinquièmes voisins de la lacune. Par symétrie, la direction des forces est radiale pour les premiers, seconds, troisièmes et cinquièmes voisins qui sont situés sur des axes de symétrie du cube [OFPS87], alors que celle des quatrièmes voisins est contenue dans un plan de symétrie. Pour limiter le nombre de calculs, nous n'autorisons que les déplacements radiaux.

Ainsi la force qui agit sur le voisin i de la lacune est égale à :

$$\vec{F}_i = -\frac{1}{N_{vi}} \times \frac{E_{\text{tot}}(R_i + dR_i) - E_{\text{tot}}(R_i - dR_i)}{2dR_i} \frac{\vec{R}_i}{R_i} \quad (3.22)$$

où $E_{\text{tot}}(R_i + dR_i)$ (resp. $E_{\text{tot}}(R_i - dR_i)$) est l'énergie de cohésion totale du système où tous les voisins de type i ont été déplacés de $dR_i = 10^{-3}R_o$ (resp. $-dR_i$) par rapport à leur position initiale. Nous divisons cette dérivée par le nombre de voisins de type i qui ont été déplacés pour évaluer la force qui agit sur un seul atome. Les énergies totales du système sont en pratique calculées en sommant la contribution des voisins de la lacune jusqu'aux sixièmes voisins.

D'après l'annexe (F), dans l'ensemble canonique des électrons, la force est égale à :

$$\vec{F}_i^b = -\frac{\int_{-\infty}^{E_f^o} (E - E_f^o) [n_{i,\varepsilon_i}(R_i + dR_i)(E) - n_{i,\varepsilon_i}(R_i - dR_i)(E)] dE}{N_{vi} \times 2dR_i} \frac{\vec{R}_i}{R_i} \quad (3.23)$$

où le niveau ε_i a été introduit pour garantir la neutralité locale de l'atome i avant le calcul de la force.

3.3 Résultats

3.3.1 Energie de formation non relaxée

D'après le modèle approximé au second moment (cf éq. 3.20), on s'attend, pour un rapport p/q constant en fonction du remplissage, à une énergie de formation de la lacune (rapportée à l'énergie de cohésion) constante². Or nous notons de fortes variations de l'énergie de formation (rapportée à l'énergie de cohésion) en fonction du remplissage en électrons dans

2. La chute du rapport de l'énergie de formation sur l'énergie de cohésion approximée au second moment, observée en début et en fin de bande sur les figures 3.1, 3.2 et 3.3, est due au calcul approché de la neutralité locale.

les structures CC et HC (cf figs. 3.1 et 3.2). Les différences entre les énergies de formation (rapportées à l'énergie de cohésion) les plus significatives sont :

- pour la structure HC :
entre Y et Zr : environ 0.1.
entre Zr et les deux éléments Tc et Ru : environ 0.1.
- pour la structure CC :
entre Zr et Mo : environ 0.3!

Pour le cas de la structure CFC, nous rapelons que le modèle n'est pas fiable pour Ag. Par conséquent nous ne considérons que la variation de l'énergie de formation entre Rh et Pd. Celle-ci est plutôt faible et ne dépasse pas 0.05 (cf fig. 3.3).

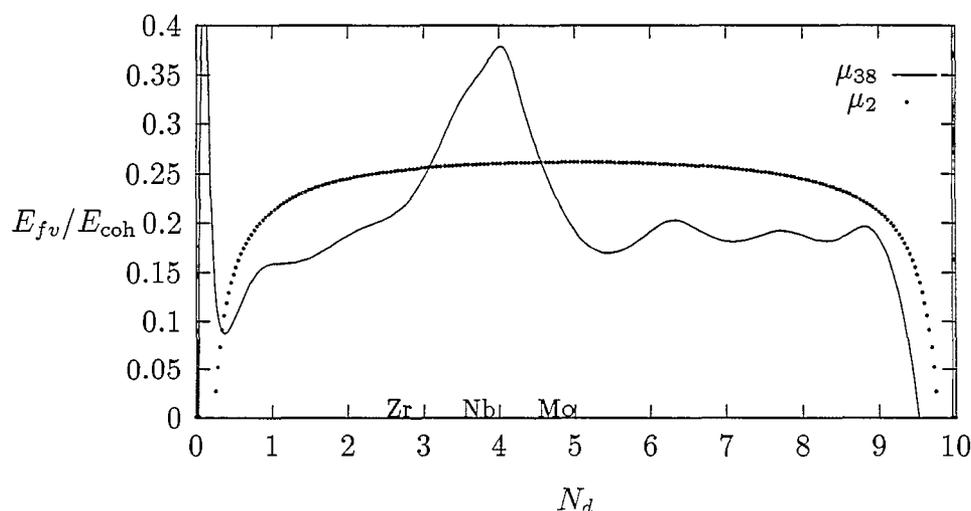


FIG. 3.1 - *Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure CC pour une approximation du second moment de type empirique et une approximation du 36ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.*

L'énergie de formation de la lacune dans la structure CC subit un fort effet de la structure électronique. La différence avec un modèle approximé au second moment est de surcroit très importante dans la zone de stabilité mécanique de la structure CC ($2 < N_d < 4.9$, cf Fig. 3.17) : présence d'un pic étroit de l'énergie de formation centrée sur $N_d \simeq 4$, remplissage qui coïncide avec celui du minimum du pseudo-gap de la densité d'états (cf Fig. 1.13). La présence de ce pic est principalement due à la contribution des premiers voisins de la lacune à la partie bande de l'énergie de formation (cf Figs. 3.4 et 3.13).

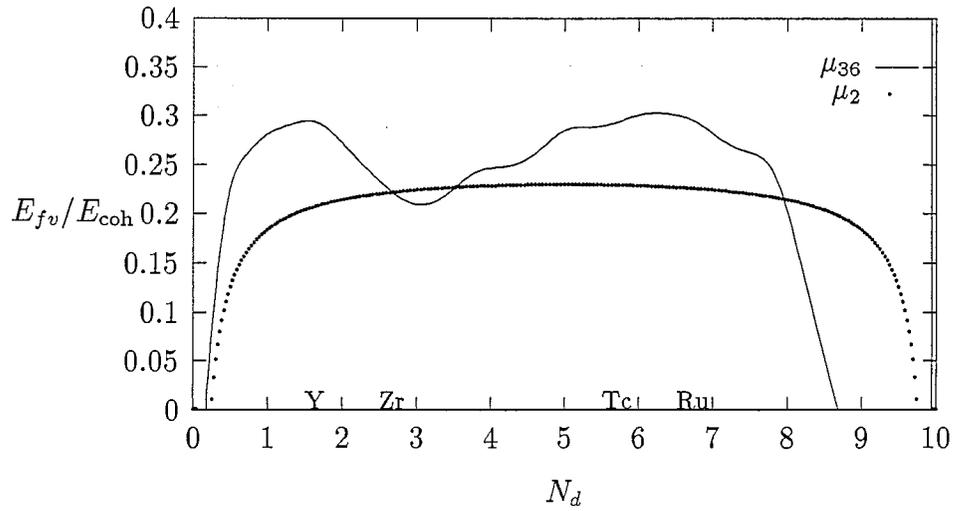


FIG. 3.2 - Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure HC pour une approximation du second moment de type empirique et une approximation du 36ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

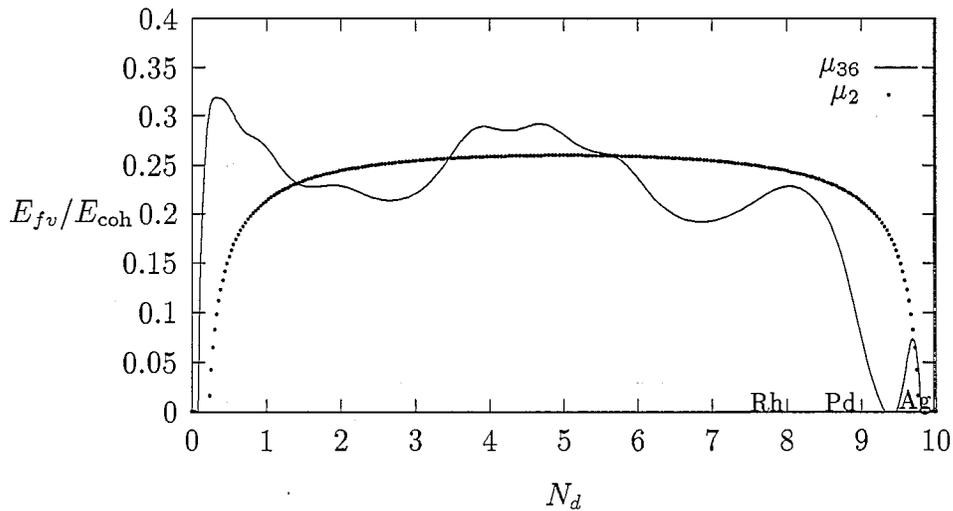


FIG. 3.3 - Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure CFC pour une approximation du second moment de type empirique et une approximation du 36ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

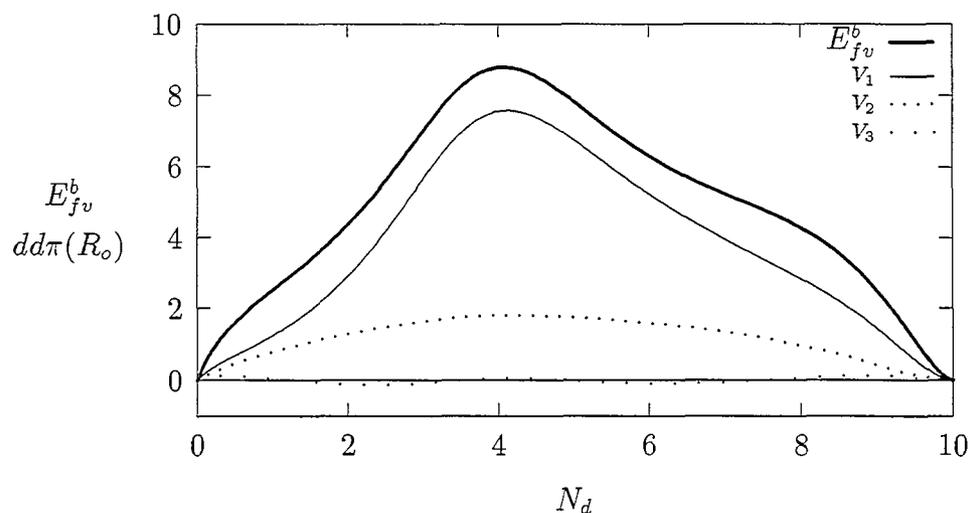


FIG. 3.4 - Contribution des proches voisins de la lacune à l'énergie de formation de la lacune dans la structure CC. Le calcul est effectué avec une approximation au 7ième moment et qR_o est égal à 3.

3.3.1.1 Convergence des énergies de formation en fonction des moments

Le pic de l'énergie de formation de la lacune dans la structure CC commence à apparaître à partir d'une approximation du 6ième moment des densités d'états locales et la position exacte du pic est donnée à μ_7 (cf Fig. 3.5). Cette convergence est directement reliée à l'apparition du pseudo-gap dans la densité d'états qui est aussi révélé à μ_6 .

Un calcul dans l'espace réciproque de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC [Wil94] souligne encore davantage la pointe du pic (cf Fig. 3.6). Pour les calculs dans l'espace réciproque, l'environnement de la lacune est simulé par une "super cellule", i.e., une boîte de 54 atomes avec des conditions limites périodiques. Le très bon accord des résultats avec les calculs effectués dans l'espace réel sans conditions périodiques montre que la taille de la "super cellule" est assez grande pour éviter les interactions entre les lacunes de chacune des "super cellules". Ceci tend à confirmer l'étude de convergence de l'énergie de formation en fonction de la taille de la "super cellule" réalisée pour les calculs *ab initio* [BFE+94].

La convergence en fonction du nombre de moments exacts de la densité d'états des énergies de formation de lacune dans les structures compactes est plus rapide que pour la structure CC (cf Figs. 3.7 et 3.8) (μ_6 pour la structure CFC et μ_5 pour la structure HC).

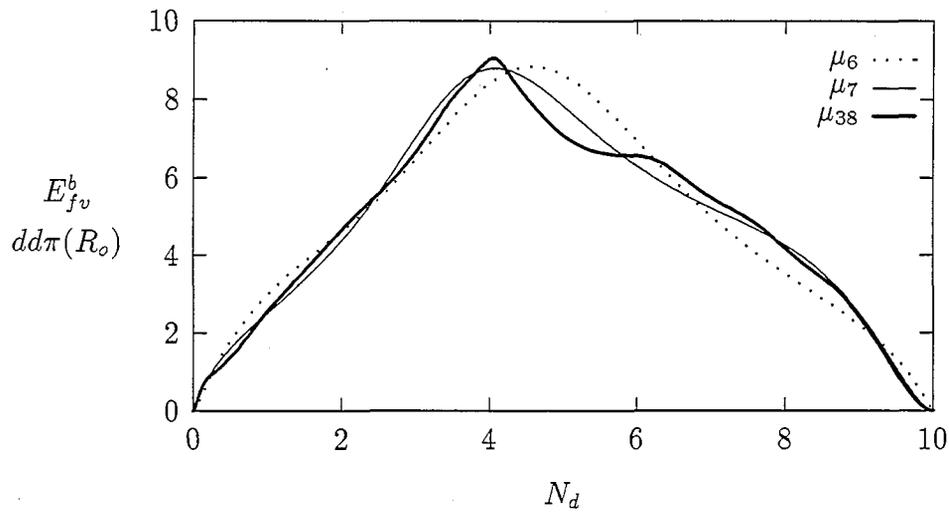


FIG. 3.5 - Convergence de la partie bande de l'énergie de formation en fonction du nombre de moments exacts des densités d'états locales, pour la structure CC, avec $qR_o = 3$.

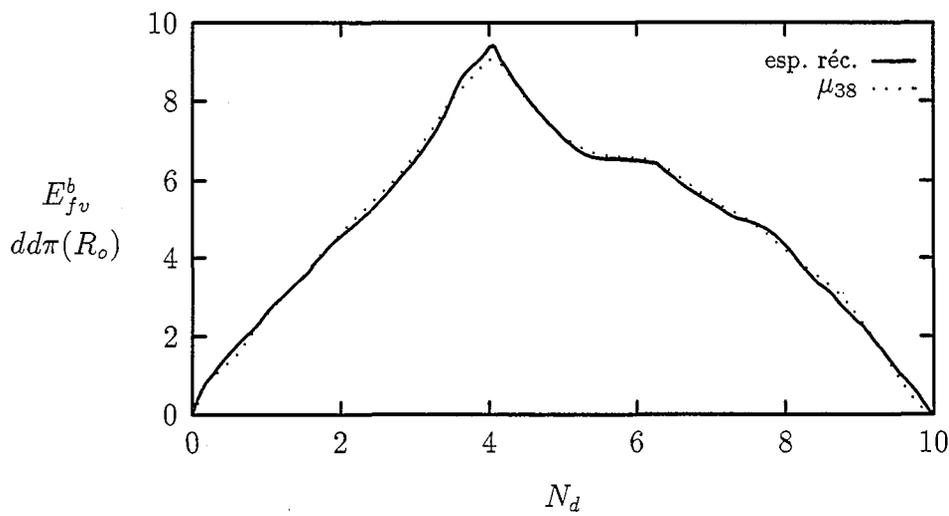


FIG. 3.6 - Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC, calculée dans l'espace réciproque (supercellule de 54 sites et 35 points \vec{k}) et dans l'espace réel avec la méthode de récursion développée jusqu'au 38ième moment. ($qR_o = 3$).

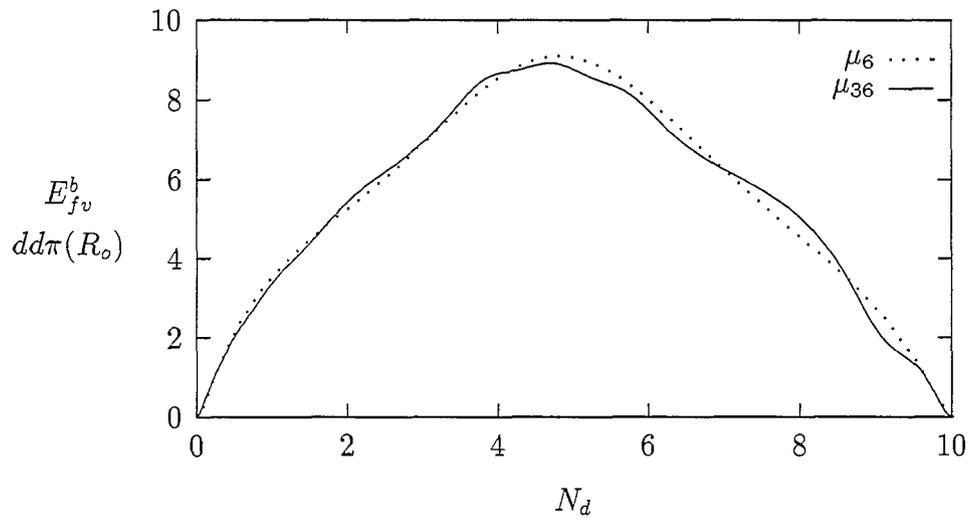


FIG. 3.7 - Convergence du calcul de la partie bande de l'énergie de formation en fonction du nombre de moments exacts des densités d'états locales, pour la structure CFC, avec $qR_o = 3$.

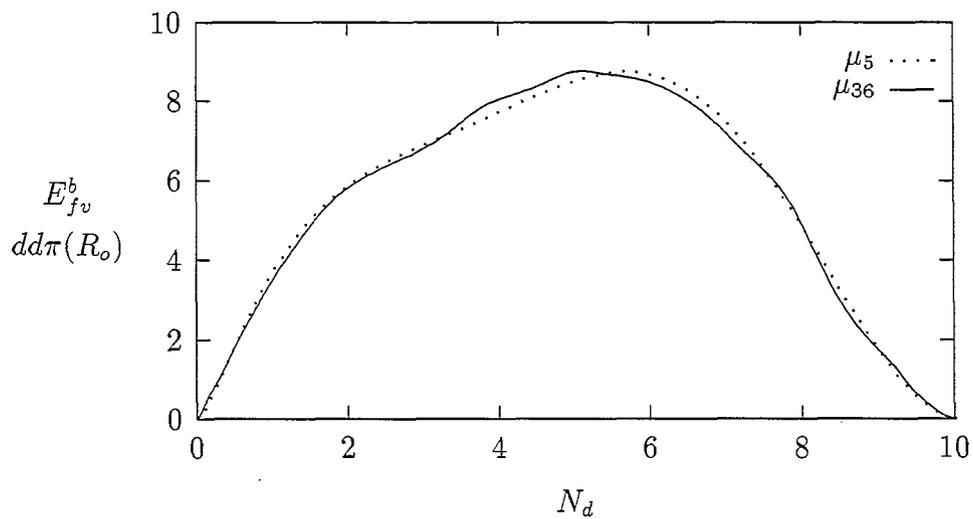


FIG. 3.8 - Convergence du calcul de la partie bande de l'énergie de formation en fonction du nombre de moments exacts des densités d'états locales, pour la structure HC, avec $qR_o = 3$.

3.3.1.2 Condition de neutralité exacte

Tous les résultats présentés ont été calculés avec une condition de neutralité locale approchée (cf par. 3.2.4). Nous montrons sur l'exemple de la structure CC que les résultats approximatifs sont très proches du calcul exact (cf figs. 3.10 et 3.11) à l'exception des résultats obtenus avec le modèle approximé au second moment de "type récursif" (cf par. 3.2.3 et fig. 3.12).

• Comparaison entre les deux modèles approximatifs au second moment

Si on applique la condition de neutralité locale approchée, il n'est pas nécessaire d'ajuster les niveaux atomiques pour garantir la condition de neutralité locale. Par conséquent, les densités d'états locales des atomes autour de la lacune ont, avec les deux modèles, les mêmes premiers, seconds et troisièmes moments. Les énergies de formation de la lacune associées sont représentées sur la figure (3.9). Cette figure ne nous permet pas de juger si un des potentiels est plus approprié que l'autre pour décrire l'énergie de formation de la lacune.

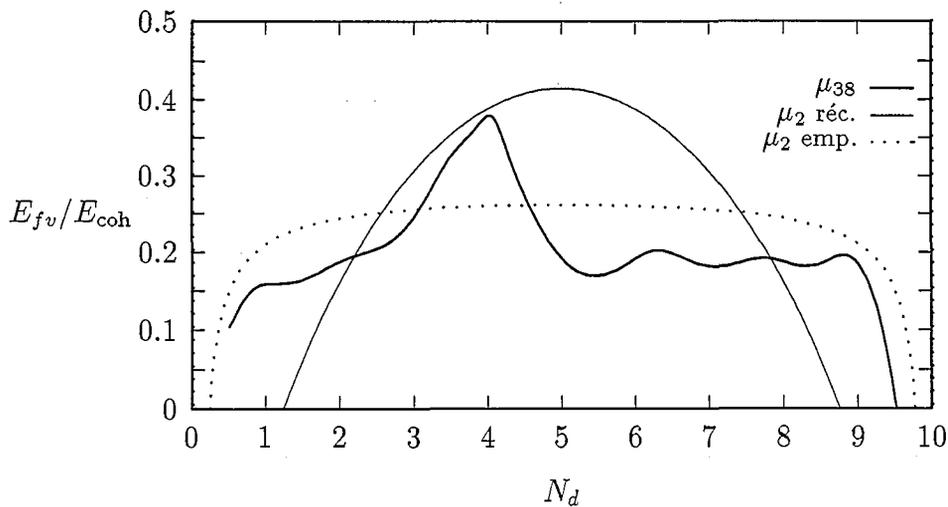


FIG. 3.9 - Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure CC calculée avec les approximations du second moment de type "empirique" et "récursif" et une approximation du 38ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$, $pR_o = 9$ et une condition de neutralité locale approchée.

En revanche, si nous ajustons les niveaux atomiques pour garantir la condition de neutralité locale exacte. Le moment d'ordre 1 n'est plus nul et les moments supérieurs sont alors

fortement modifiés. Dans le cas du modèle de type empirique, la neutralité locale exacte fournit des résultats très proches de ceux obtenus avec la neutralité locale approchée. Donc, comme dans le cas des modèles approximatés à des moments d'ordre supérieur, les moments suivent de façon cohérente les modifications des premiers moments.

En revanche, dans le cas du modèle de "type récursif", l'application de la condition de neutralité locale exacte montre que les conditions limites de volume imposées aboutissent à des différences très grandes entre les énergies de formation calculées avec la condition de neutralité locale approchée et celles calculées avec la condition de neutralité locale exacte.

Ces différences montrent que le modèle au second moment de "type empirique" est plus approprié pour décrire les modifications de l'environnement local dues à l'introduction de la lacune.

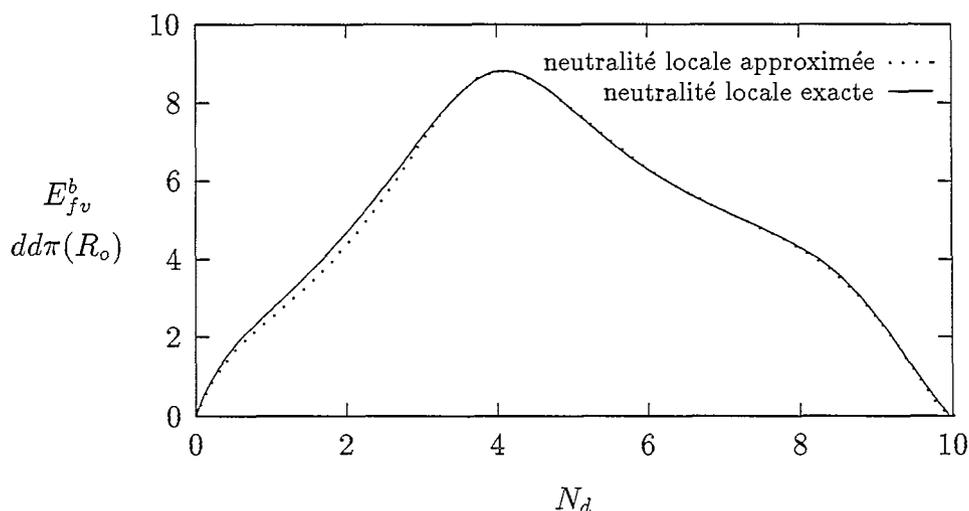


FIG. 3.10 - Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC calculée avec la condition de neutralité exacte et avec la condition de neutralité locale approchée pour un modèle développé jusqu'au 7ième moment, avec $qR_o = 3$.

• Niveaux atomiques

Les niveaux atomiques de chaque type de voisin s'annulent systématiquement quand la contribution du voisin à la partie bande de l'énergie de formation atteint un extremum (cf figs. 3.4 et 3.13), ce qui est en très bon accord avec la relation approximée entre le niveau atomique et la dérivée de la partie bande de l'énergie de formation (cf eq. 3.18). Le nombre de fois où la contribution d'un voisin à la partie bande de l'énergie de formation s'annule est

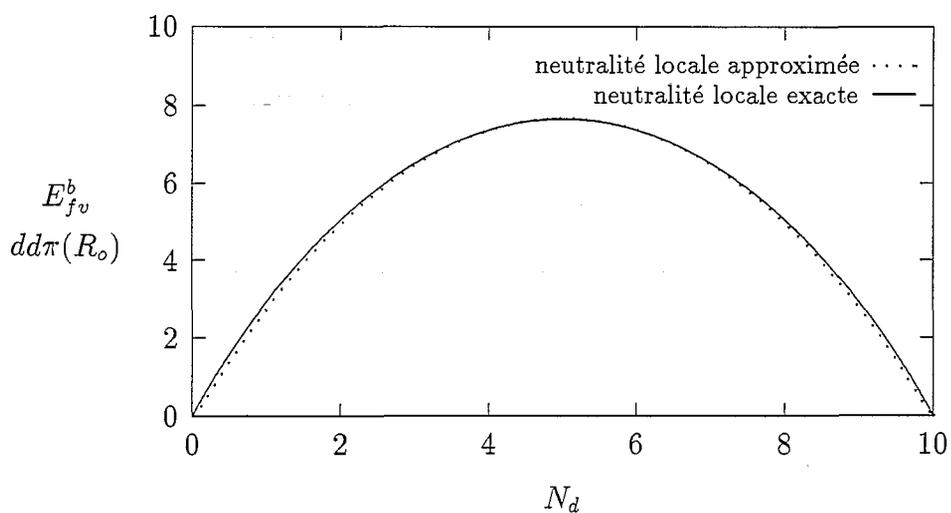


FIG. 3.11 - Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC calculée avec la condition de neutralité exacte et avec la condition de neutralité approximée pour un modèle au second moment de type empirique, avec $qR_o = 3$.

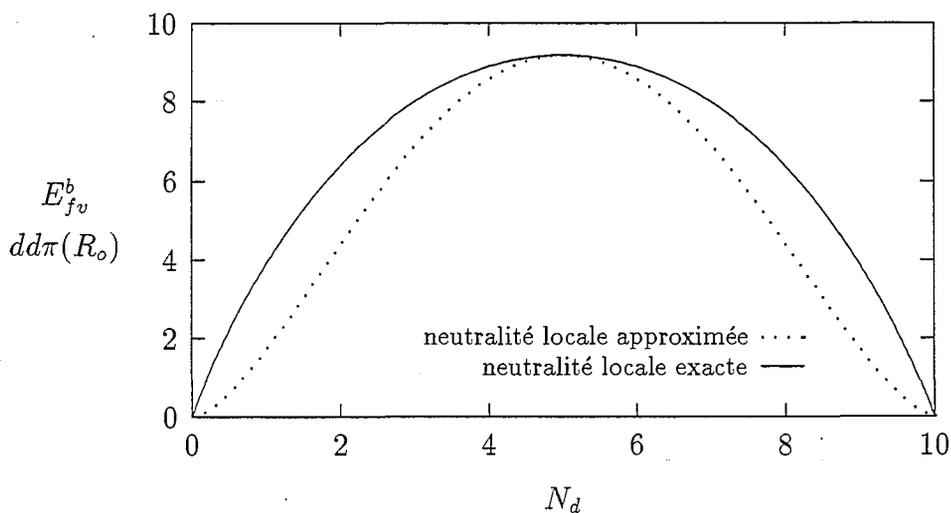


FIG. 3.12 - Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC calculée avec la condition de neutralité exacte et avec la condition de neutralité approximée pour un modèle au second moment de type récursif, avec $qR_o = 3$.

directement relié à la topologie des atomes dans l'espace réel. Par exemple, les 5^{èmes} voisins sont des premiers voisins des premiers voisins de la lacune et sont alignés avec les premiers voisins. À partir de ces 5^{èmes} voisins, il faut parcourir un chemin de 2 sauts pour "voir" la lacune et un autre chemin de 2 sauts pour retourner au point de départ. Par conséquent, les premier, second et troisième moments des 5^{èmes} voisins sont égaux au cristal parfait. D'après le théorème des moments (cf par. 1.4.1), la différence d'énergie due aux 5^{èmes} voisins entre le cristal parfait et le cristal en présence de la lacune s'annule au moins 2 fois en fonction du remplissage.

Les niveaux atomiques dérivés de la condition de neutralité locale approchée sont proches des niveaux atomiques exacts, surtout en milieu de bande quand les niveaux atomiques sont proches de zéro. La procédure itérative sur les voisins de la lacune pour déterminer les niveaux atomiques (cf par. 3.2.4) constitue un lourd handicap pour de futures simulations en Dynamique Moléculaire. Les résultats très satisfaisants obtenus avec la condition de neutralité locale approchée, qui donne directement une estimation des niveaux atomiques, permettent d'espérer des temps de calcul beaucoup plus raisonnables.

3.3.2 Comparaison avec l'expérience

- Influence des paramètres du modèle

Le modèle énergétique présenté depuis le début du manuscrit contient un degré de liberté qui est la valeur du paramètre qR_o . Le produit pqR_o^2 est lui fixé par le module de compressibilité expérimental. Nous avons constaté que les différences d'énergies entre structures et les constantes élastiques dépendent du rapport p/q et du produit pqR_o^2 . Cette double dépendance est déjà apparente sur les constantes élastiques de cisaillement pur de la structure CFC calculées avec un modèle empirique au second moment qui ne considère que les interactions premiers voisins [RGL89]:

$$\Omega C_{44} = 2\Omega C' = pqR_o^2 E_{\text{coh}} \frac{p/q - 2}{p/q - 1} \quad (3.24)$$

En revanche, un modèle empirique au second moment montre que l'énergie de formation de la lacune ne dépend pas du produit pqR_o^2 (cf eq. 3.6). Nous avons vérifié que même avec des modèles énergétiques développés au-delà du second moment, l'énergie de formation dépend principalement du rapport p/q et ne dépend presque pas du produit pqR_o^2 (cf fig. 3.14). C'est pourquoi nous avons choisi de présenter les énergies de formation de lacune pour un rapport p/q constant en fonction du remplissage. Ce type de paramétrisation a également le mérite d'isoler les effets subtils de la structure électronique puisqu'au second moment l'énergie de formation rapportée à l'énergie de cohésion ne varie pas en fonction du remplissage.

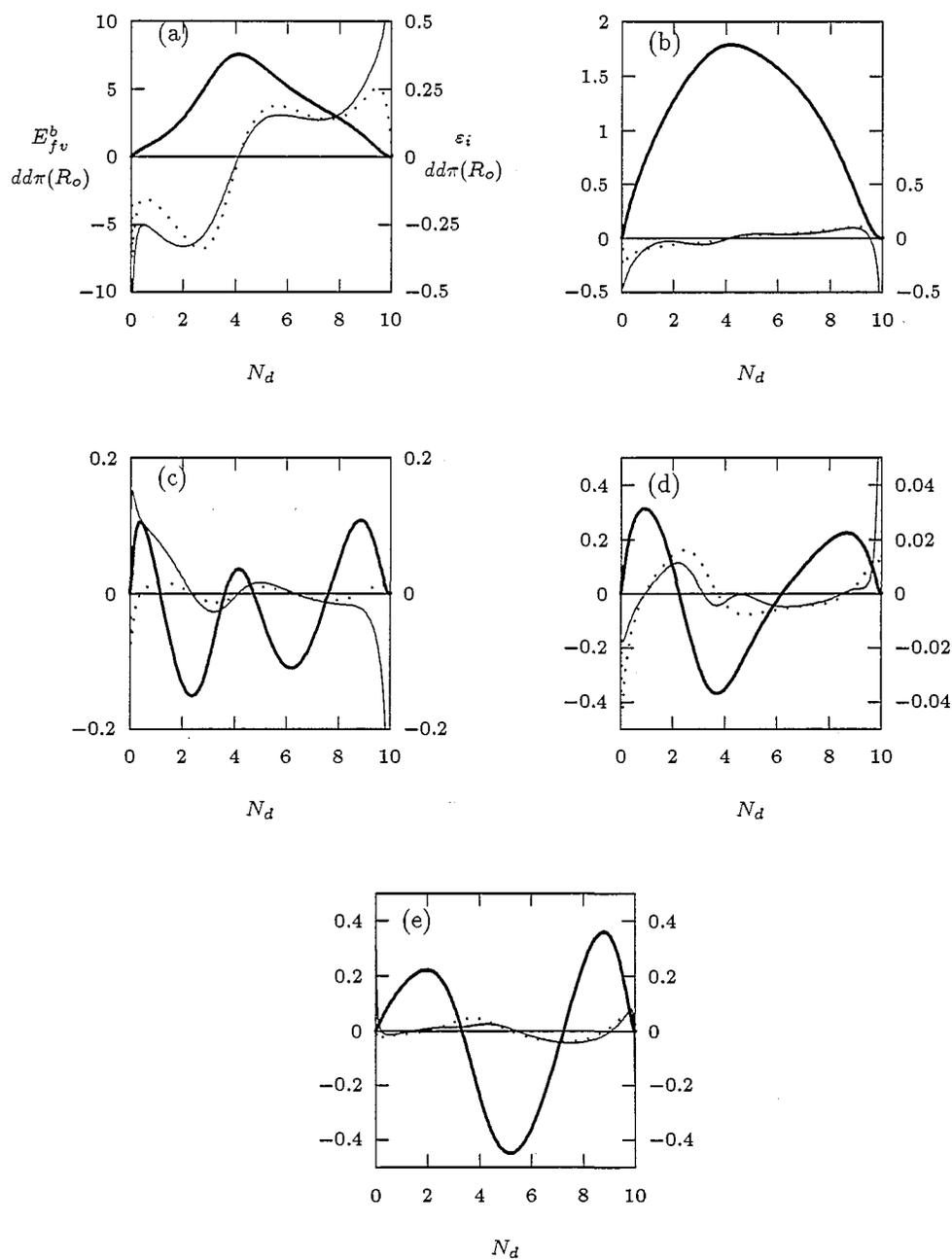


FIG. 3.13 - Niveaux atomiques calculés avec la condition de neutralité exacte (—) et avec la condition de neutralité approximée (···) et contribution de la partie bande de l'énergie de formation de la lacune (trait gras) des : (a) premiers voisins, (b) des seconds voisins, (c) des troisièmes voisins, (d) des quatrièmes voisins, (e) et des cinquièmes voisins, dans la structure CC, pour un modèle développé jusqu'au 7ième moment avec $qR_o = 3$.

• Nouvelle paramétrisation adoptée

La nouvelle paramétrisation ne correspond pas à celle utilisée pour étudier les propriétés structurales et élastiques où le rapport p/q varie en fonction du remplissage (cf par. 1.4).

L'ajustement idéal serait d'imposer un rapport p/q constant et égal à 3 (d'après l'équation universelle) et, d'ajuster le produit pqR_o^2 sur le module de compressibilité. Les paramètres pR_o et qR_o dépendraient tout deux du remplissage en électrons. Cependant pour ne pas avoir à calculer les coefficients de récursion à chaque remplissage, nous prenons qR_o constant. Nous privilégions alors, pour le cas des constantes élastiques, l'ajustement du produit pqR_o^2 sur le module de compressibilité et pour le cas des énergies de formation de lacune, le rapport p/q .

• Influence du rapport p/q sur l'énergie de formation de la lacune

D'après la formule (3.6), l'énergie de formation de la lacune, pour des interactions limitées aux premiers voisins diverge pour un rapport p/q égal à 2. Cette divergence montre simplement que le développement limité utilisé n'est plus valable pour cette valeur particulière du rapport p/q . D'après des calculs effectués avec une approximation du second moment et des interactions jusqu'aux seconds voisins, l'énergie de formation est presque nulle pour $p/q = 2$. Dans la zone de stabilité de la structure CC, l'énergie de formation est positive même pour un rapport p/q égal à 2, et se distingue donc de l'approximation du second moment (cf fig. 3.15). Le pic de l'énergie de formation est très sensible au rapport p/q et balaye une grande gamme de valeurs. En revanche, l'énergie de formation de la lacune dans la structure CFC, dans sa zone de stabilité, varie peu entre $p/q = 3$ et $p/q = 4$: le rapport de l'énergie de formation sur l'énergie de cohésion est pratiquement constant en fonction du remplissage et se distingue donc très peu d'une approximation au second moment (cf fig. 3.16). La forte sensibilité de l'énergie de formation de la lacune dans la structure CC au rapport p/q pourrait être exploitée pour ajuster ce rapport sur des points expérimentaux.

• Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont malheureusement peu nombreux et inexistant pour les éléments CC de la colonne IV. Cependant, les points expérimentaux concernant la structure CC semblent correspondre à des gammes de valeurs de l'énergie de formation données par des rapport p/q compris entre 3 et 4 (cf figs 3.15 et 3.16). La variation des valeurs expérimentales d'une colonne à l'autre est beaucoup plus grande dans la structure CC que dans la structure CFC.

Le pseudo-gap est directement relié au pic de l'énergie de formation dans la structure CC (cf figs 4.10 et 3.15): le minimum du pseudo-gap coïncide avec le maximum du pic de l'énergie de formation. Comme l'énergie de formation varie très rapidement en fonction du

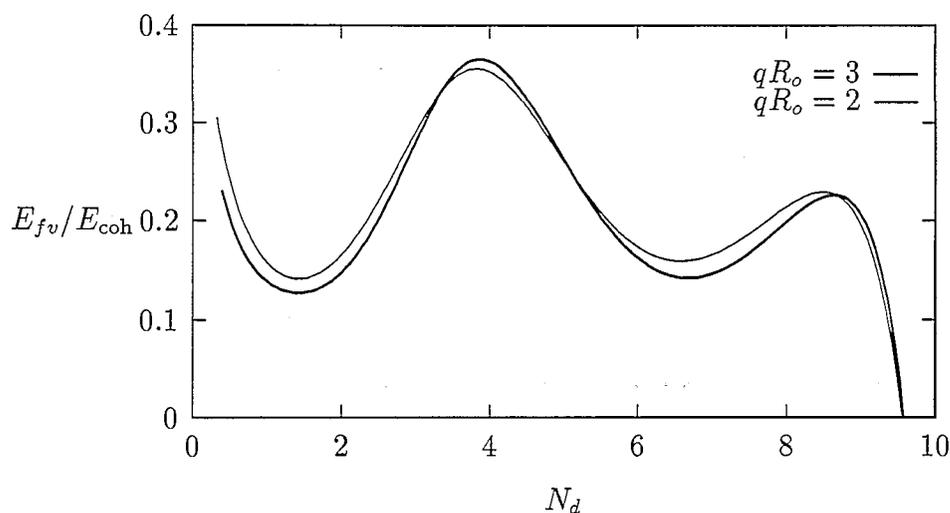


FIG. 3.14 - Energie de formation de lacune divisée par l'énergie de cohésion, dans la structure CC calculée avec une approximation du 7ième moment, pour deux valeurs du paramètre qR_o , mais un rapport p/q constant et égal à 3.

remplissage, nous cherchons un moyen pour situer de façon plus précise les éléments CC en fonction du remplissage. Le pseudo-gap peut nous permettre de mieux disposer ces éléments. En effet, d'après les calculs *ab initio*, le minimum du pseudo-gap est situé entre la colonne V et la colonne VI et est très proche des remplissages de la colonne VI, alors que dans le modèle, il est plutôt situé vers la colonne V. Il faudrait donc décaler vers la gauche les remplissages en électrons d proposés par Andersen [AJG85]. Le modèle, en accord avec l'expérience, décrit une forte augmentation des énergies de formation entre la colonne V et la colonne VI.

Les éléments de la colonne IV sont instables dans leur phase CC à 0 Kelvin. On observe expérimentalement qu'au-dessus d'une température, appelée température de transition HC-CC, la structure CC devient la structure d'équilibre. Pour un rapport p/q constant, nous observons que les énergies de formation de la lacune (rapportées à l'énergie de cohésion) de la colonne VI sont environ deux fois plus grandes que celles de la colonne IV. Cependant, nous avons remarqué dans le chapitre (2) que les tendances expérimentales des constantes élastiques de Zr HC et de Nb CC n'étaient correctement reproduites que si l'on supposait une forte variation du paramètre qR_o entre Zr et Nb. Or, l'énergie de formation de la structure CC est très sensible à la paramétrisation (cf fig. 3.15). Nous pensons cependant que la variation des paramètres ne peut qu'atténuer le fort effet de la structure électronique.

De même il serait important d'estimer l'effet de la température sur l'énergie de forma-

tion. La vibration des atomes, le changement du paramètre de maille et la dépendance en température de la distribution de Fermi Dirac vont modifier l'énergie de formation de la lacune. D'autre part, Il faut tenir compte de l'entropie de formation (y compris la contribution électronique).

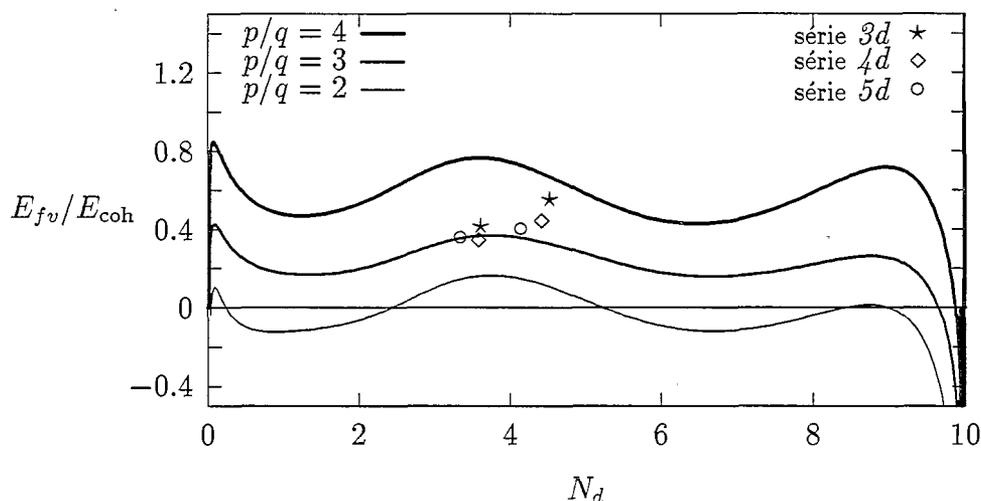


FIG. 3.15 - *Energie de formation d'une lacune divisée par l'énergie de cohésion de la structure CC. Les traits sont le résultats du modèle approximé au 7ième moment pour deux valeurs du rapport p/q et les points sont les résultats expérimentaux [Ehr91]. qR_o est égal à 3.*

3.3.3 Etude de la relaxation

Nous avons étudié uniquement la structure CC.

3.3.3.1 Forces

La figure 3.17 représente, en fonction du remplissage en électrons, la force agissant sur les premiers voisins d'une lacune dans la structure CC, avant relaxation. Par convention, la force est positive quand elle est dirigée vers l'extérieur de la lacune.

La courbe est aussi structurée que celle d'une constante élastique de cisaillement pur (cf fig. 3.17). La variation en fonction du remplissage en électrons de cette force ressemble beaucoup à celle de la constante élastique C' de la structure CC: la force est positive quand la structure CC est mécaniquement stable.

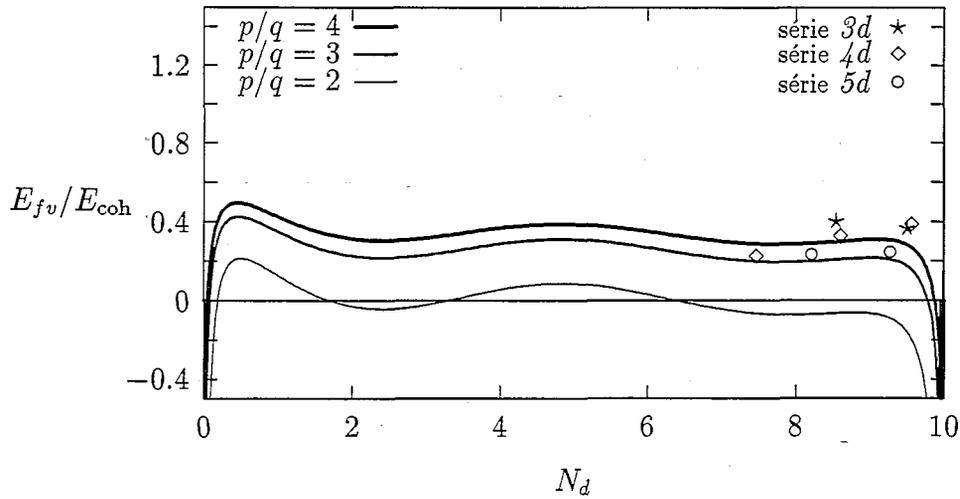


FIG. 3.16 - Energie de formation d'une lacune divisée par l'énergie de cohésion de la structure CFC. Les traits sont le résultats du modèle approximé au 6ième moment pour deux valeurs du rapport p/q et les points sont les résultats expérimentaux [Ehr91]. qR_o est égal à 3.

Comme dans le cas des constantes élastiques, la force dépend du rapport p/q mais également du produit pqR_o^2 . Mais par souci de simplicité, nous présentons les résultats pour les mêmes valeurs des paramètres qR_o et pR_o du paragraphe (3.3.2). L'approximation à μ_7 donne une bonne allure générale de la force (cf fig. 3.17) et sera celle utilisée pour le calcul des déplacements des atomes lors de la relaxation. Le calcul exact de la force, que nous considérons comme un calcul préliminaire, met en évidence une variation très accidentée de la force en fonction du remplissage. Les nombreux détails de cette courbe ne sont pas reproduits par une approximation du 7ième moment de la densité d'états. En particulier un pic de la force au niveau du remplissage $N_d = 4$ est totalement absent du calcul en récursion. Si ce résultat se confirme, il serait important d'approfondir cette étude et d'étudier plus en détail la portée de la force.

Les changements de signe de la force tendent à prédire des changements de signe des déplacements en fonction du remplissage en électrons.

3.3.3.2 Relaxation

Les résultats surprenants obtenus par Ohta *et al.* [OFPS87] sur le signe de la relaxation des premiers voisins de la lacune, a en grande partie motivé cette étude dans les métaux CC. Il nous a semblé préférable de présenter les déplacements des atomes en fonction du remplissage

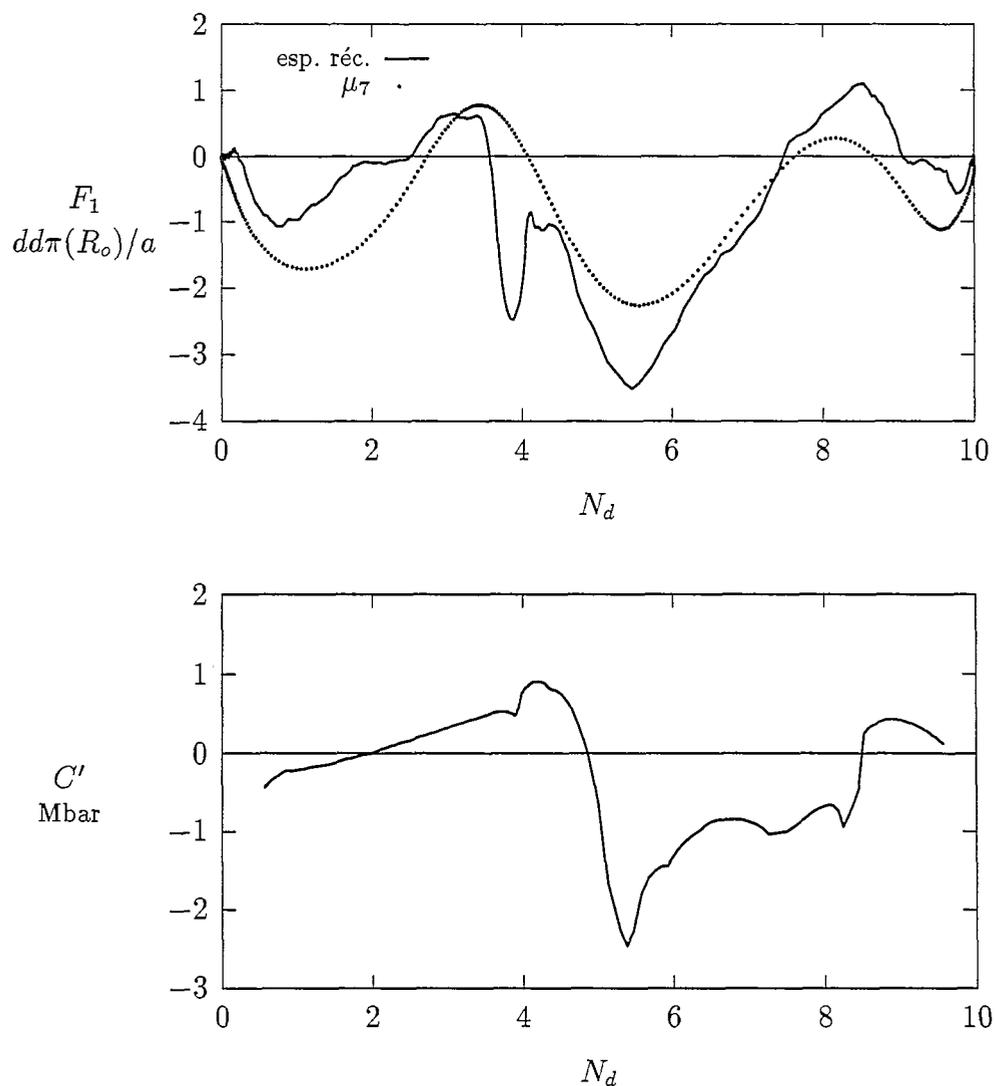


FIG. 3.17 - (a): force agissant sur les premiers voisins de la lacune dans la structure CC, calculée avec la condition de neutralité locale approchée, avant relaxation, dans l'espace réciproque et avec la méthode de récursion développée jusqu'au 7ième moment. (b): constante élastique C' de la structure CC calculée dans l'espace réciproque. $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

en électrons, car comme nous l'avons maintes fois observé, les résultats quantitatifs sur un élément donné dépendent beaucoup de la valeur des paramètres alors que les tendances principales en dépendent moins. Nous proposons également une estimation plus exacte des déplacements en évitant les approximations faites par Ohta *et al.* [OFPS87]. En effet, ils utilisent les constantes de forces expérimentales du cristal parfait pour évaluer la distortion du réseau. Ceci implique deux suppositions :

- les déplacements sont faibles et un développement harmonique de l'énergie suffit pour obtenir le minimum de l'énergie,
- les constantes de forces sont peu perturbées par la présence de la lacune et peuvent être données par celles du cristal parfait.

Nous avons vérifié qu'un développement harmonique de l'énergie était valable pour les faibles déplacements (cf fig. 3.18).

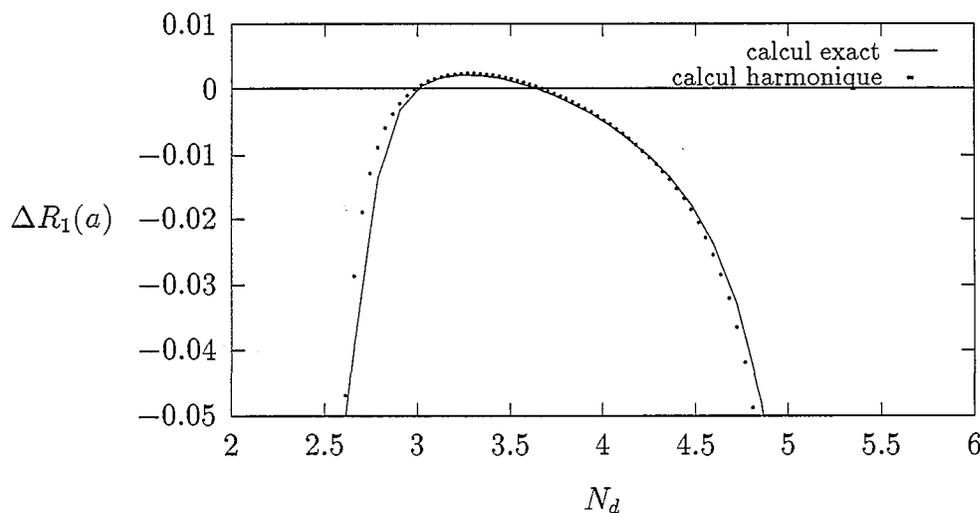


FIG. 3.18 - Comparaison du calcul exact et du calcul harmonique du déplacement des premiers voisins de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont approximées au 7ième moment et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

Nous présentons sur la figure (3.19), les forces agissant sur les voisins de la lacune et les déplacements en relaxation calculés de façon exacte.

En dehors de la zone de stabilité de la structure CC, la relaxation locale du réseau autour de la lacune n'a aucune signification physique, puisque le déplacement des atomes au

voisinage de la lacune diverge et tout le cristal tend à se déformer pour atteindre une structure plus stable. La lacune devient un facteur de déstabilisation du cristal. C'est pourquoi, nous représentons les déplacements des voisins de la lacune, que sur la zone de stabilité de la structure CC.

Par convention, le signe positif du déplacement exprimé en fonction du paramètre de maille, signifie que les atomes relaxent vers l'extérieur de la lacune. Les changements de signe du déplacement des premiers voisins, annoncés par la force (cf fig. 3.17) sont confirmés (cf fig 3.19). Dans la zone de stabilité de la structure CC, les premiers voisins ont une amplitude de relaxation très faible et pour certains remplissages relaxent vers l'extérieur de la lacune ! Les seconds voisins relaxent vers l'extérieur avec une amplitude très faible. Les 4^{èmes} voisins ont une amplitude de relaxation plus forte mais comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3.2.5, l'hypothèse d'une relaxation dans la direction radiale n'est pas exacte pour les 4^{èmes} voisins. Les 5^{èmes} voisins, alignés sur les premiers voisins de la lacune, suivent à peu près la relaxation des premiers voisins avec une amplitude de déplacement plus forte.

Les éléments de la colonne IV, CC à haute température, sont situés près de la limite de stabilité de la structure CC. L'amplitude de relaxation des voisins de la lacune diverge puisque la structure est instable. En revanche, un alliage $Zr_xNb_{(1-x)}$ est stable dans la structure CC pour $x > 0.25$. Les relaxations peuvent atteindre des valeurs non négligeables. Il serait intéressant d'étudier la relaxation des atomes d'un alliage ZrNb autour d'une lacune. On assisterait sans doute à une ségrégation de Zr autour de la lacune (effet de taille et énergie de liaison).

Nous avons effectué la même étude avec un modèle approximé au second moment de type "empirique". La relaxation des premiers voisins est bien dirigée vers l'intérieur et celle des seconds voisins est dirigée vers l'extérieur, pour tous les remplissages à l'exception des bords de bande mal traités par la condition de neutralité approchée. L'amplitude des déplacements est de l'ordre de 2 % du paramètre de maille. Certains potentiels de type empirique dérivés d'une approximation du second moment obtiennent des amplitudes de relaxation de l'ordre de 10 % du paramètre de maille [WM90]. Ces différences ne sont pas dues aux instabilités mécaniques puisque les deux modèles ont un module de compressibilité et une constante C_{44} positifs et une constante C' presque nulle. Nous pensons plutôt à la différence de portée des interactions considérées.

Comme le prédisaient Ohta *et al.*, la relaxation des premiers voisins peut être dirigée vers l'extérieur de la lacune, ce qui contredit les résultats obtenus avec les potentiels empiriques. L'amplitude des déplacements est faible et ne dépasse pas 2 % du paramètre de maille, sauf peut être pour les éléments de la colonne IV.

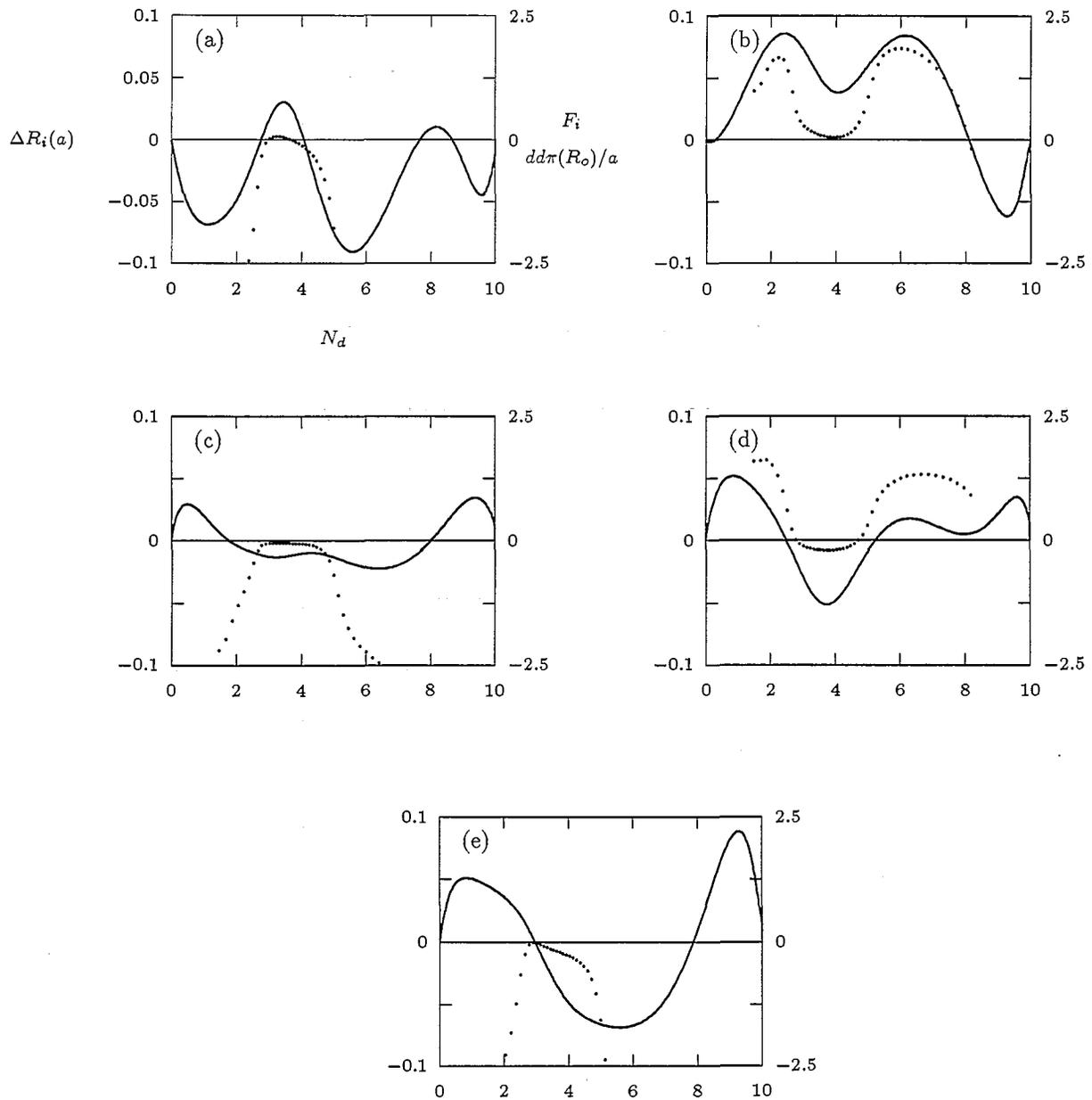


FIG. 3.19 - Forces (-) calculées avant relaxation et déplacements (·) en fonction du paramètre de maille, a , des premiers voisins, (a), des seconds voisins, (b), des troisièmes voisins, (c), des quatrièmes voisins, (d), des cinquièmes voisins, (e), de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 7ième moment, $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

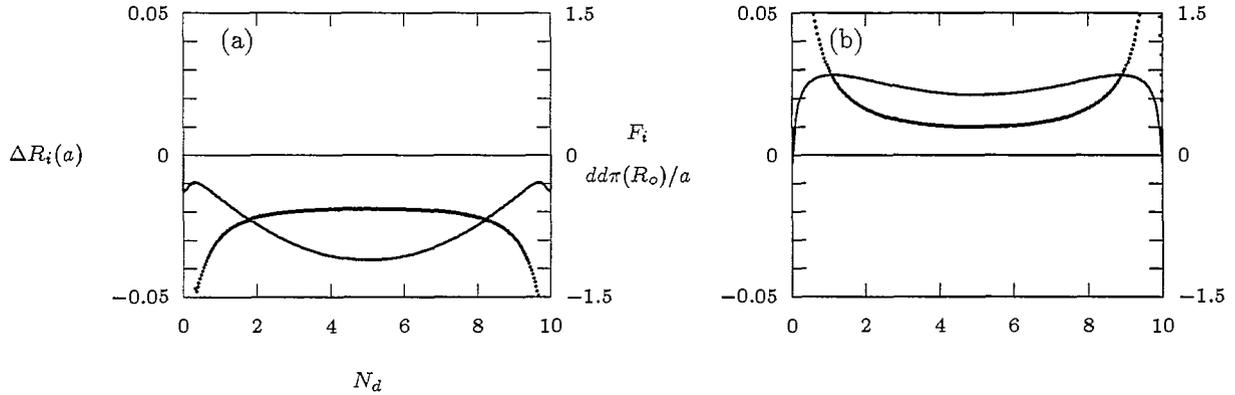


FIG. 3.20 - Forces (-) calculées avant relaxation et déplacements (·) en fonction du paramètre de maille, a , des premiers voisins, (a) et des seconds voisins, (b), de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 2ième moment (modèle de type empirique) et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

3.3.3.3 Energie de relaxation

Dans la zone de stabilité de la structure CC, l'énergie de relaxation est très faible et ne dépasse pas 3 % de l'énergie de formation (cf fig. 3.21). Les éléments de la colonne IV, à la limite de la zone de stabilité du CC, peuvent avoir des énergies de relaxation non négligeables.

Le modèle approximé au second moment de type "empirique" fournit le même ordre de grandeur pour l'énergie de relaxation (cf fig. 3.22).

3.4 Conclusion

Nous avons clairement mis en évidence la forte influence de la structure électronique sur l'énergie de formation d'une lacune dans la phase CC.

Un modèle énergétique approximé au second moment est suffisant pour décrire les énergies de formation d'une lacune dans la phase CFC, mais en revanche, cache de fortes variations de l'énergie de formation dans les métaux HC et CC.

Nous confirmons les résultats annoncés par Ohta *et al.* sur la relaxation des atomes premiers voisins de la lacune dans la structure CC. Contrairement aux observations faites avec les potentiels empiriques, la relaxation des premiers voisins peut être dirigée vers l'extérieur de la lacune! Ceci rappelle les études des relaxations de surfaces, où avec un potentiel de paires les premiers voisins de la surface relaxent vers l'extérieur alors qu'avec un potentiel à

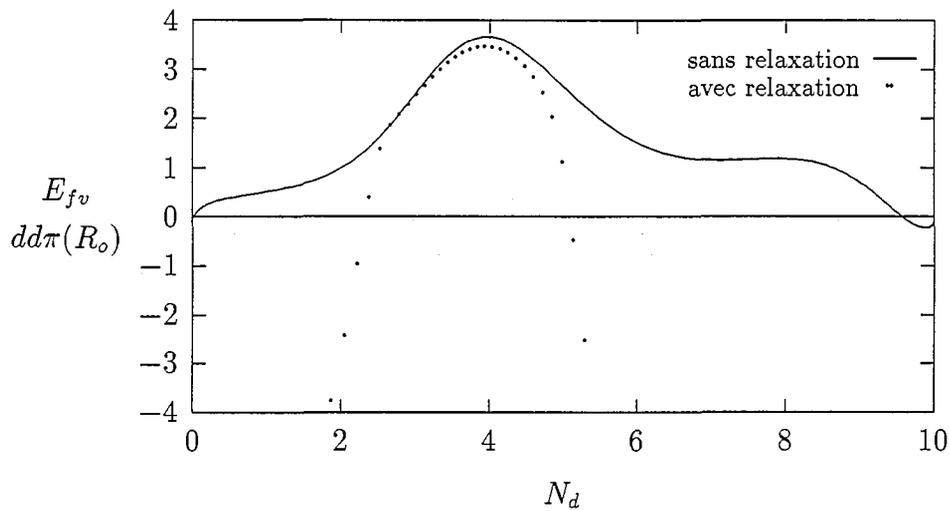


FIG. 3.21 - Energie de formation calculée avant relaxation et après relaxation des voisins de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 7ième moment et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

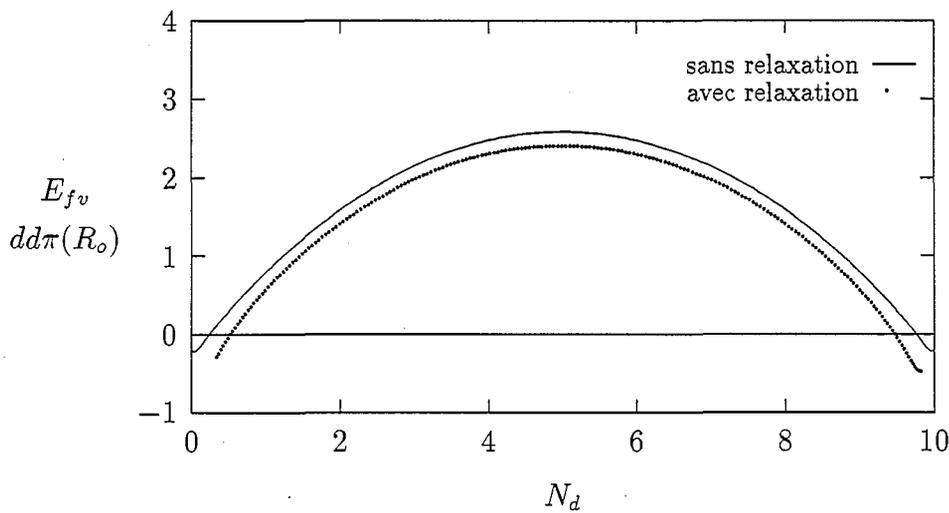


FIG. 3.22 - Energie de formation calculée avant relaxation et après relaxation des voisins de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 2ième moment (modèle de type empirique) et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.

N-corps, les premiers voisins de la surface relaxent vers le volume.

Quand la structure CC est stable, les déplacements mis en jeu au cours de la relaxation sont de très faible amplitude et ne modifient pratiquement pas l'énergie de formation d'une lacune.

Notre étude est particulièrement intéressante pour les résultats obtenus sur les métaux CC de la colonne IV, où aucune donnée expérimentale n'existe. Dû à un effet de la structure électronique, l'énergie de formation de la lacune augmente fortement entre la colonne IV et la colonne VI. Le remplissage des métaux de la colonne IV est proche de la zone d'instabilité mécanique du cristal CC. Dans la zone d'instabilité mécanique, le cristal en présence de la lacune devient instable : les déplacements associés à la relaxation divergent et se propagent dans tout le cristal. Par conséquent, notre étude semble prédire des déplacements et des énergies de relaxation plus importants pour les éléments CC de la colonne IV.

Chapitre 4

Etude de la structure cubique centrée

4.1 Introduction

Nous avons constaté dans les chapitres précédents, que les propriétés structurales et élastiques ainsi que les propriétés de défaut varient fortement d'une colonne à l'autre des séries de transition et sont directement reliées à la structure électronique du cristal.

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux corrélations entre les propriétés élastiques, l'énergie de formation et l'énergie de migration d'une lacune dans la structure CC. Expérimentalement, ce type de corrélations a déjà été remarqué. En effet, on observe que les éléments de la colonne IV (Ti, Zr, Hf), CC à haute température, se distinguent par leur comportement en diffusion, mais aussi par leur transformation de phase vers la phase HC (stable pour des températures et pressions faibles) et vers la phase hexagonale ω (stable pour des températures faibles et pressions élevées). L'accumulation des particularités des éléments de la colonne IV ont très tôt encouragé les tentatives de rapprochement entre ces différentes propriétés. Ainsi dès 1967, Aaronson et Shewmon ont suggéré que la constante élastique de cisaillement pur C' de la structure CC était d'une part à l'origine des instabilités mécaniques qui provoquent la transition de phase vers la phase HC, et d'autre part associée au mécanisme de migration d'une lacune [AS67]. L'idée de corrélérer les instabilités du réseau aux phénomènes de diffusion a poursuivi son chemin. Herzig [Her83, KH89] et Petry [PHTV89, PHHT91] ont souligné la parfaite corrélation dans la structure CC, entre la variation en fonction du remplissage en électrons d du coefficient de diffusion et la variation de certains phonons précurseurs des instabilités de la phase CC.

Nous présentons dans ce chapitre une synthèse des propriétés des métaux CC et nous étudions plus spécifiquement les instabilités de la structure CC vis-à-vis des phases HC et CFC et l'autodiffusion des métaux CC.

Nous confirmons certaines corrélations observées expérimentalement, entre la variation en fonction du nombre d'électrons, de la fréquence de certains phonons et du coefficient

de diffusion et étendons cette approche à l'étude des stabilités relatives et de l'énergie de formation de la lacune.

Nous proposons enfin une origine commune à ces fortes corrélations en discutant le rôle du pseudo-gap de la densité d'états.

Tous les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus avec la paramétrisation proposée pour le calcul des constantes élastiques (cf par. 1.4) et avec la valeur du paramètre qR_o la mieux appropriée pour les métaux CC ($qR_o = 3.5$) (cf par. 2.4.2).

4.2 Transitions de phase de la structure CC

Les métaux de transition de la colonne IV, CC à haute température, subissent une transformation martensitique vers la phase HC à basse température. Un exemple de transition de phase CC-CFC est donné par le fer : CC à haute température, le fer transite vers la phase CFC quand on abaisse la température et pour des raisons magnétiques transite à nouveau vers la phase CC à basse température.

Ces transformations sont de type displacif, ce qui implique un mouvement collectif des atomes. Une transformation displacive entre deux structures données met en jeu les énergies, certaines constantes élastiques et certains phonons des deux structures. Ces données caractérisent le début et la fin du chemin énergétique emprunté par le cristal lors de la transformation martensitique.

Nous ne donnons pas le chemin énergétique complet. Nous nous intéressons plutôt aux corrélations entre les différences d'énergies, les constantes élastiques et les phonons mis en jeu lors de la transition. Nous étudions le cas des transitions de phase de la structure CC vers les phases CFC et HC.

4.2.1 Transition de phase CC-CFC

Nous considérons le mécanisme le plus simple proposé par Bain et déjà présenté dans le premier chapitre (cf par. 1.5.2) pour décrire la transition de phase CC-CFC. La transformation CC→CFC comprend un cisaillement pur associé à la constante élastique C' du CC et une très faible compression ou dilatation pour atteindre le rayon d'équilibre de la structure CFC. La transformation inverse CFC→CC est totalement similaire, mettant en jeu aussi la constante élastique C' du CFC.

Nous représentons ces deux constantes élastiques avec la différence d'énergie CC-CFC (cf fig. 4.1). Les deux constantes élastiques sont globalement en opposition de phase. Les changements de signe des constantes élastiques coïncident presque avec les zéros de la différence d'énergie. Par conséquent, presque à tous les remplissages la phase instable a sa constante élastique négative et la phase stable, sa constante élastique positive. Ainsi, nos résultats sont

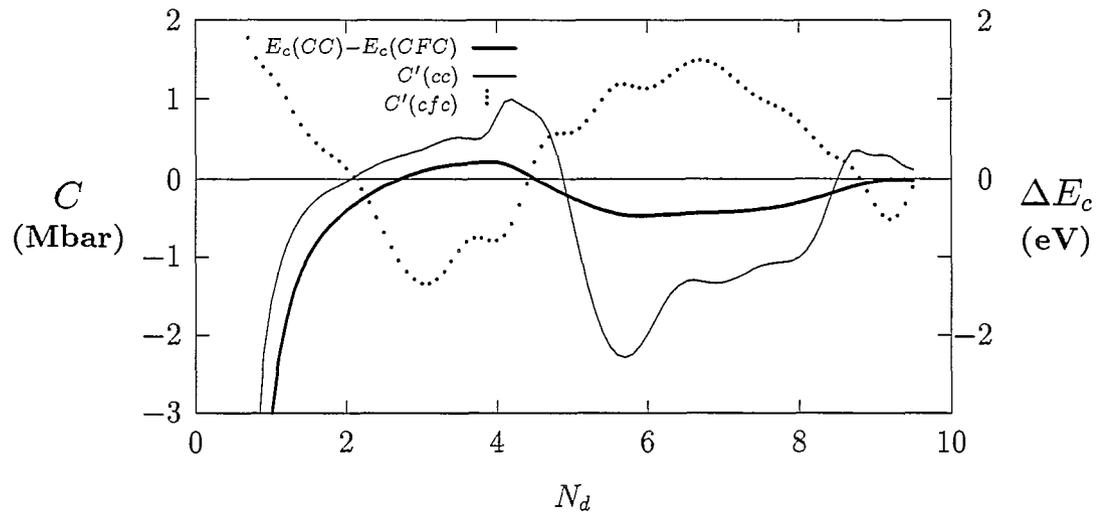


FIG. 4.1 - Constantes élastiques, phonons et différence d'énergies des structures CC et CFC impliquées dans la transition de phase CC-CFC décrite par Bain.

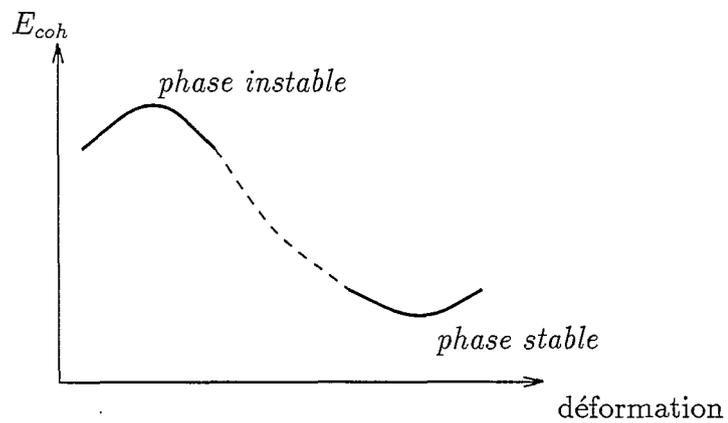


FIG. 4.2 - Représentation schématique de la variation d'énergie entre la phase excitée et la phase stable.

globalement en adéquation avec le modèle de Bain pour ce qui est du point de départ et du point final de la transition CC-CFC.

Wills *et al.* ont récemment effectué des calculs premiers principes des différences d'énergies et des constantes élastiques de tous les métaux de transition cubiques non magnétiques [WESB92, SEWB93a]. A partir de leurs résultats, ils ont suggéré que la constante élastique C' de la phase énergétiquement la plus stable (entre CC et CFC) est proportionnelle à la différence d'énergie entre ces deux structures.

Nos résultats confirment cette corrélation approximative sur les tendances générales et l'étendent même au C' de la phase énergétiquement la moins stable: celle-ci est alors généralement négative et d'autant plus faible que la différence d'énergie est grande. Cependant, cette loi de proportionnalité (suggérée à partir de remplissages discrets correspondant aux métaux purs) mérite d'être nuancée :

- (i) Comme le montrent nos résultats, obtenus pour une variation continue du remplissage N_d , la courbe donnant C' en fonction de N_d est très accidentée, autrement dit, C' est très sensible aux détails de la densité d'états. En revanche, les courbes donnant les différences d'énergies entre les deux structures sont parfaitement régulières et peu sensibles aux détails de la densité d'états. Il ne peut donc pas y avoir proportionnalité stricte entre ces deux grandeurs.
- (ii) D'autre part, si l'on s'intéresse aux zéros de ces courbes, on observe bien qu'il n'y a pas une correspondance stricte entre les zéros de C' et ceux de la différence d'énergie. Ceci est en accord avec un scénario du premier ordre où la structure devient énergétiquement instable avant de devenir mécaniquement instable.

Autour du remplissage $N_d = 2$, la structure CFC est plus favorable énergétiquement mais est instable mécaniquement alors que la constante C' de la structure CC est positive. Si cette configuration n'est pas un artéfact du modèle (qui peut être dû par exemple aux discontinuités des intégrales de saut), elle implique la présence d'une autre phase plus stable énergétiquement que les phases CFC et CC (cf fig. 4.1). Cette phase sous-jacente est peut être la phase ω (phase d'équilibre de Zr sous pression).

4.2.2 Transition de phase CC-HC

Ti, Zr et Hf ont une transformation allotropique, HC(phase α) \rightarrow CC(phase β) aux températures respectives de 1155K, 1133K et 2023K. Une observation du mécanisme de transformation, à l'échelle atomique, est très difficile. Les données accessibles sont par exemple le plan d'orientation en commun entre les deux phases (plan d'accolement) [GC59], la

forte variation de la constante élastique, C_{66} , de Ti et de Zr en fonction de la température [FR64], la forte variation des constantes élastiques C_{66} de l'HC d'une colonne à l'autre. Ces données expérimentales sont plutôt en accord avec le mécanisme de transformation proposé par Burgers [Bur34]. De plus, Willaime et Massobrio ont confirmé le scénario de transformation proposé par Burgers en modélisant la transition de phase de Zr à l'échelle atomique par Dynamique Moléculaire, avec un potentiel d'interaction au second moment ajusté sur la phase HC [WM89].

• Mécanisme de Burgers

Pour passer de la maille CC à la maille HC, Burgers propose un mécanisme en deux parties (cf fig. 4.3) :

- Glissement d'un plan $(0, -1, 1)_\beta$ sur deux dans la direction $[0, 1, 1]_\beta$ d'amplitude $a/6$ (a étant le paramètre de maille). Ce type de glissement, appelé aussi "shuffle", met en jeu le phonon $NT_1 [0, -1, 1]$ qui a pour vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{\pi}{a}(0, -1, 1)$ et pour vecteur de polarisation $[0, 1, 1]$.
- Dilatation de la maille selon $[0, -1, 1]_\beta$ et contraction selon $[1, 0, 0]_\beta$. Ces deux déformations appartiennent au même système de cisaillement, $(1, 1, 2)\langle 1, 1, 1 \rangle$, qui mettent en jeu la constante élastique $(2C' + C_{44})/3$.

De même, la transformation inverse, HC \rightarrow CC, implique un glissement de plans et une déformation :

- Glissement d'un plan compact sur deux dans la direction $[0, 1, -1, 0]_\alpha$. Ce glissement correspond au phonon optique $\Gamma - TO [0, 0, 0, 1]$ qui a un vecteur d'onde nul.
- La déformation met en jeu le système de cisaillement, $(1, 0, -1, 0)\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$. Cette déformation est donc reliée à la constante élastique de cisaillement pur C_{66} de la structure HC.

• Calcul des fréquences des phonons impliqués dans la transition CC-HC

Un phonon, comme une constante élastique, est une propriété "harmonique" du cristal. Il correspond à une dérivée seconde partielle de l'énergie de cohésion en fonction du déplacement des atomes impliqués dans la déformation que décrit le phonon. Ainsi pour le calcul du phonon, $\Gamma - TO [0, 0, 0, 1]$, dans l'HC, un plan sur deux est déplacé de $\varepsilon = 10^{-3}R_o$ dans la direction $[1, 0, -1, 0]$. Les déformations associées aux phonons $\Gamma - TO [0, 0, 0, 1]$ et $NT_1 [0, -1, 1]$, maintiennent l'équivalence entre atomes dans le cristal. Donc, comme dans le

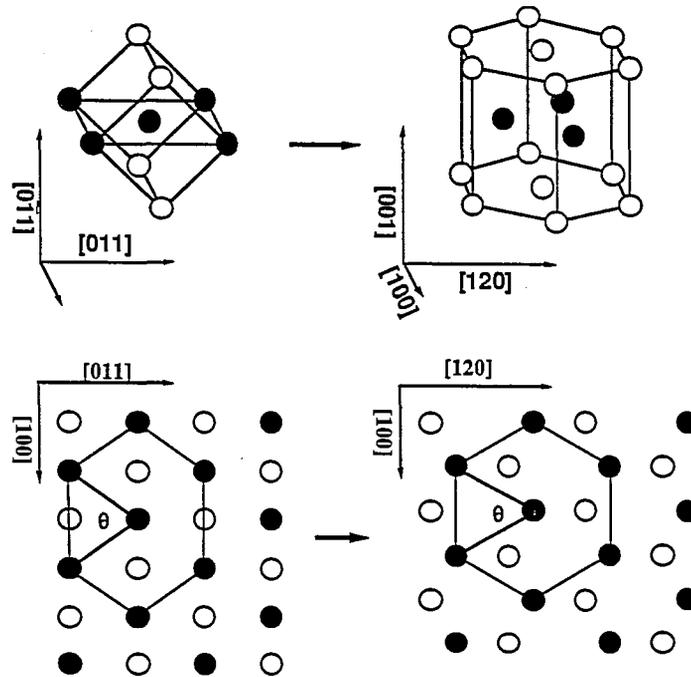


FIG. 4.3 - Mécanisme de Burgers pour la transformation $CC \rightarrow HC$ (figure extraite de ([Wil91])).

cas du calcul des constantes élastiques, on ne se préoccupe pas de la condition de neutralité locale et le calcul de l'énergie de cohésion est effectué sur un seul atome.

Nous calculons la dérivée seconde de l'énergie de cohésion du cristal par rapport à la variable ε , par la différence finie :

$$\Theta = \frac{E_{\text{coh}}(\varepsilon) - 2E_{\text{coh}}(0) + E_{\text{coh}}(-\varepsilon)}{\varepsilon^2} \quad (4.1)$$

La fréquence f du phonon est liée à la dérivée seconde de l'énergie de cohésion par la formule :

$$\Theta = \frac{1}{4}m(2\pi f)^2. \quad (4.2)$$

Pour représenter la fréquence du phonon en fonction du remplissage en électrons, nous approximations la variation de masse, m , d'un élément de transition à l'autre de la série $4d$ par une droite (cf fig. 4.4). Par convention, nous avons choisi de représenter les fréquences imaginaires par des valeurs négatives.

• Etude de la transition de phase en fonction du remplissage en électrons

Sur la figure 4.5, nous représentons la différence d'énergie $HC-CC$, les constantes élastiques et les phonons impliqués dans le mécanisme de transformation de Burgers. Globalement, dans la région de stabilité de la structure CC , la constante élastique et la fréquence

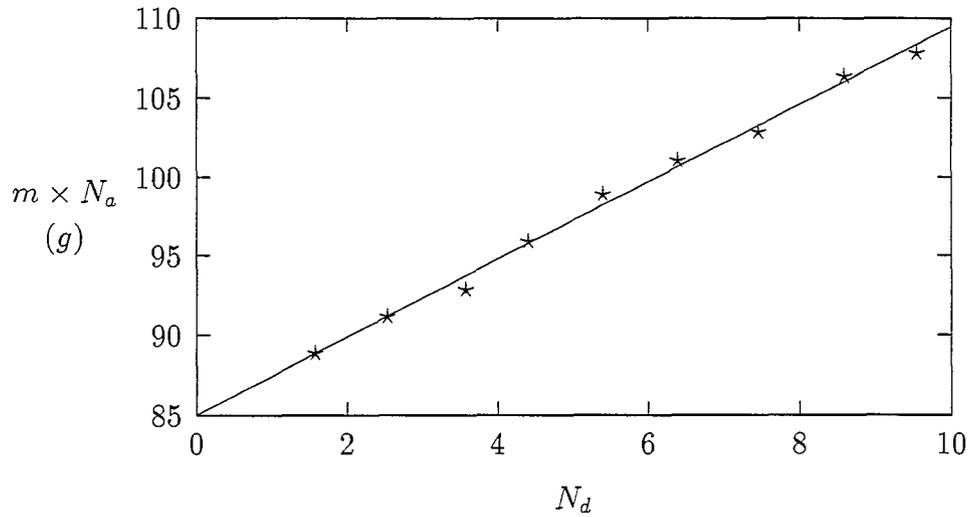


FIG. 4.4 - Approximation de la variation de masse par mole, $m \times N_a$ (N_a est le nombre d'Avogadro), des éléments de la série de transition $4d$, par une droite d'équation, $y = 85 + 2.4x$. *: valeurs expérimentales et -: interpolation.

du phonon de la structure HC sont respectivement négatifs et imaginaires et la constante élastique et la fréquence du phonon de la structure CC sont respectivement positifs et réels.

Par conséquent, notre modèle est, pour presque tous les remplissages, en accord avec le chemin de transformation suggéré par Burgers.

Le phonon $NT_1 [0, -1, 1]$ a une fréquence imaginaire et la constante élastique, $(2C' + C_{44})/3$ est négative au niveau du remplissage en électrons de Zr ($N_d = 2.536$). Ces résultats traduisent simplement le fait que Zr est instable, à basse température, dans la phase CC. Il a été montré expérimentalement que la fréquence du phonon $NT_1 [0, -1, 1]$ de Zr et de Ti augmente avec la température pour atteindre des fréquences de l'ordre de 1.5THz vers 1500C [PHTV89]. L'écart que nous avons prédit entre la fréquence de Mo et celle de Zr demeure très important (cf fig. 4.5).

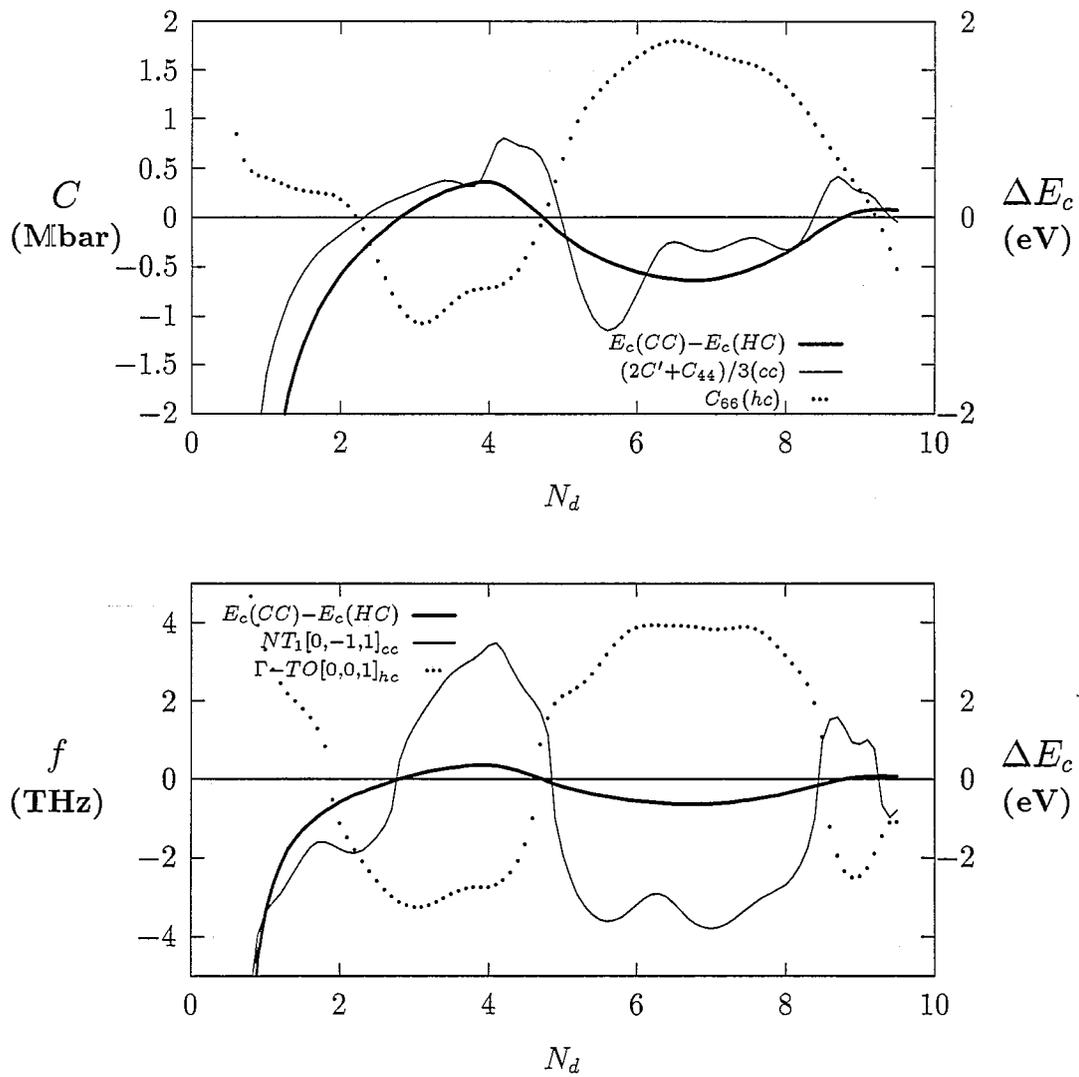


FIG. 4.5 - Constantes élastiques, phonons et différence d'énergies des structures CC et HC impliquées dans la transition de phase CC-HC décrite par Burgers.

4.2.3 Conclusion

Dans la zone de stabilité de la structure CC ($2.7 < N_d < 4.8$), nous avons fait apparaître une corrélation forte entre la variation des phonons, des constantes élastiques et des différences d'énergies entre la phase CC et les phases compactes :

- valeurs faibles au début de la zone de stabilité du CC ($N_d = 2.7$)
- augmentation entre $N_d = 2.7$ et $N_d = 4.1$
- **maximum** à $N_d = 4.1$ qui correspond environ au remplissage du Mo.
- décroissance entre $N_d = 4.1$ et $N_d = 4.8$

Ces variations en fonction du remplissage en électrons, mettent en évidence la fragilité de Zr CC et la forte stabilité de Mo.

4.3 Autodiffusion dans les métaux de transition CC

Les variations brutales du coefficient de diffusion dans les métaux CC ne sont pas complètement élucidées. Si l'on compare le coefficient de diffusion dans une échelle normalisée des températures T_f/T (avec T_f , la température de fusion), les données appartenant aux métaux CC se dispersent sur une grande gamme de valeur, alors que celles des métaux CFC se concentrent dans une bande étroite (cf fig. 4.6).

Le coefficient de diffusion et la courbure augmentent de façon systématique des éléments de la colonne VI à ceux de la colonne IV, CC à haute température.

Pour un mécanisme lacunaire, le coefficient de diffusion est donné par :

$$D = D_v^0 \exp(-Q_v/kT), \quad (4.3)$$

où D_v^0 est une constante et Q_v est l'énergie d'activation donnée par,

$$Q_v = H_{fv} + H_{mv}, \quad (4.4)$$

où H_{fv} est l'enthalpie de formation et H_{mv} est l'enthalpie de migration de la lacune. Des simulations de Dynamique Moléculaire classiques dans β -Zr ont montré, qu'à haute température, le temps de vol (durée d'un saut) n'était pas petit devant le temps de résidence (durée entre deux sauts) [Wil91]. Par conséquent l'hypothèse de séparer la migration de la formation n'est pas totalement justifiée. Or l'équation ci-dessus est obtenue précisément en prenant pour la concentration de lacune, la valeur issue d'un calcul de l'entropie de configuration **sans** migration.

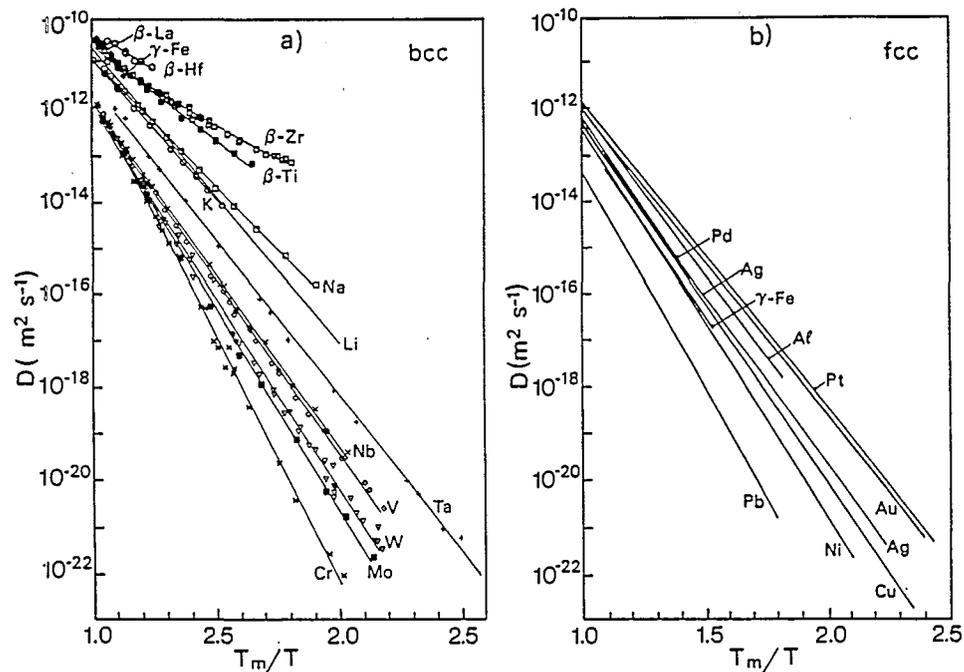


FIG. 4.6 - Autodiffusion D des métaux CC dans une échelle des températures normalisée par la température de fusion T_m en comparaison avec l'autodiffusion D des métaux CFC avec la même échelle. Cette figure est extraite de [SPT92].

Il semble y avoir actuellement un consensus pour admettre que, comme dans les métaux CFC, le mécanisme principal qui régit l'autodiffusion dans les métaux CC, est la diffusion des monolacunes par des sauts entre premiers voisins dans la direction $[1, 1, 1]$. Ce saut élémentaire a en effet été mis en évidence dans Ti avec des mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons, même proche du point de fusion [PHTV89]. Ainsi le comportement non arrhéenien des métaux CC provient sans doute en partie de la dépendance en température des paramètres qui décrivent la diffusion des monolacunes et la forte variation du coefficient de diffusion de la colonne IV à la colonne VI est sans doute due à une forte variation des paramètres de la diffusion en fonction du remplissage en électrons d .

Nous nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'énergie de formation en fonction du remplissage en électrons. Les données expérimentales ou théoriques étant particulièrement pauvres, cette étude a été un peu négligée.

Certaines observations expérimentales sur le comportement des phonons en fonction de la température, ont permis de proposer une interprétation au niveau atomique des mécanismes de diffusion qui mettent en jeu les caractéristiques dynamiques du réseau [Her83, KH89, PHTV89, PHHT91]. Nous discutons les corrélations observées expérimentalement et comparons avec les résultats de notre modèle.

4.3.1 Formation de la lacune

L'influence de la structure électronique sur l'énergie de formation de la lacune a été étudiée dans le chapitre précédent (cf chap. 3). Nous présentons simplement le calcul de l'énergie de formation de la lacune avec la paramétrisation adoptée pour calculer les constantes élastiques, les phonons et les stabilités relatives (cf fig. 4.7). L'énergie de formation étant particulièrement sensible à la variation du rapport p/q devient négative pour les remplissages de début de bande et n'atteint des valeurs raisonnables qu'au niveau de la zone de stabilité mécanique de la structure CC.

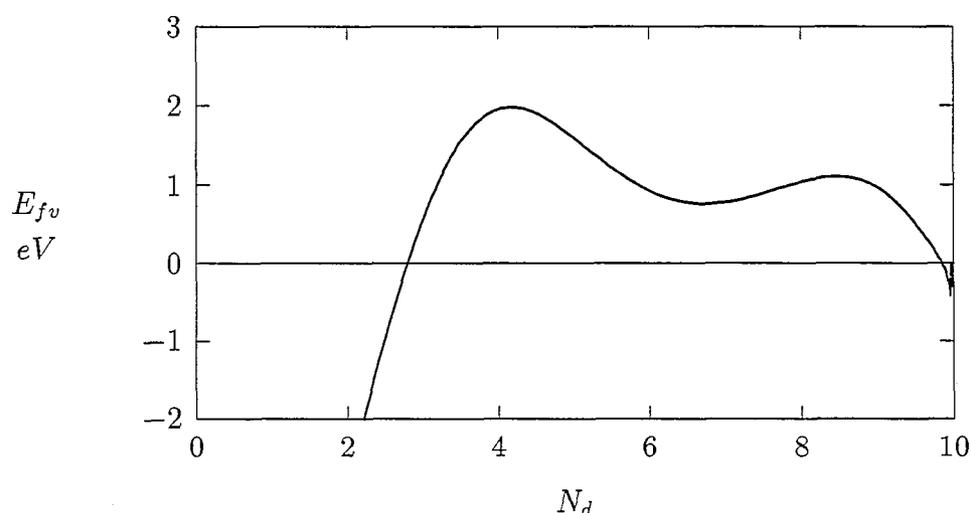


FIG. 4.7 - *Energie de formation d'une lacune dans la structure CC. La condition de neutralité locale est approximée et les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 7ième moment. Les paramètres sont fixés aux valeurs $q = 3.5$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$.*

4.3.2 Migration de la lacune

On a généralement fait porter toutes les "anomalies" de la diffusion des métaux CC à l'enthalpie de migration. Les variations en fonction de la température de l'enthalpie de migration ne sont pas connues dans les métaux CC. Et aucune donnée expérimentale n'est disponible pour les éléments CC de la colonne IV. L'enthalpie de migration n'étant souvent pas accessible directement, la démarche a été de trouver quelles étaient les grandeurs physiques qui étaient impliquées dans le phénomène de migration. Pour tester le lien d'une grandeur avec la diffusion, on vérifie tout d'abord que la variation de cette grandeur en fonc-

tion du remplissage en électrons est corrélée à celle du coefficient de diffusion. On propose ensuite un mécanisme à l'échelle atomique qui fait intervenir explicitement cette grandeur.

• Phonons en fonction du remplissage en électrons

Les phonons qui caractérisent la dynamique du réseau ont une connection certaine avec les mécanismes de diffusion. A priori ce sont plutôt les phonons de bord de zone qui participent à la diffusion car ils ont de petites longueurs d'onde, et, pour une amplitude maximum donnée, le déplacement relatif des atomes voisins est plus important. Ainsi la diffusion qui exige un déplacement important de l'atome qui migre ne met certainement pas en jeu des déformations uniformes associées aux constantes élastiques. On a remarqué que les phonons responsables de l'instabilité de la structure CC vis-à-vis des structures compactes dans la colonne IV ont un rôle important à jouer dans le phénomène de diffusion [KH89, PHTV89, PHHT91]. En effet, Heiming *et al.* ont montré par une étude expérimentale systématique, que les variations en fonction du remplissage, du mode $L2/3 [1, 1, 1]$ intervenant dans la transition CC- ω et du mode $NT_1 1/2 [0, -1, 1]$ intervenant dans la transition CC-HC, sont étroitement corrélées à la variation du coefficient de diffusion [HPT⁺91].

Ces phonons ont des fréquences qui diminuent de la colonne VI à la colonne IV pour devenir "presque mous" à la colonne IV. La très faible valeur des fréquences associées à ces modes "presque mous" deviennent imaginaires dans les estimations théoriques à 0K.

En effet, Willaime et Massobrio, avec un potentiel au second moment pour Zr, ont constaté dans leurs courbes de dispersion de phonons calculées dans l'approximation harmonique, un profond minimum au niveau du mode $L\frac{2}{3} [1, 1, 1]$ et des valeurs imaginaires pour la branche NT_1 et en particulier pour le mode $NT_1 1/2 [0, -1, 1]$ [Wil91]. Ho, Fu et Harmon, avec des calculs premiers principes et dans l'approximation harmonique, ont aussi obtenu une valeur imaginaire pour le phonon $NT_1 1/2 [0, -1, 1]$ [HFH84]. Notre modèle donne également une fréquence imaginaire pour les remplissages des éléments de la colonne IV (cf fig. 4.5).

Mais ces calculs sont effectués à température nulle et ne prennent pas en compte les effets anharmoniques qui stabilisent le cristal à haute température.

Cependant, malgré les effets de température sur le phonon NT_1 du Zr [PHTV89], la très forte augmentation de la fréquence du phonon de la colonne IV à la colonne VI que nous avons mis en évidence à 0K (cf fig. 4.5) n'est pas remise en cause.

• Mécanisme de diffusion à l'échelle atomique

Le lien entre la fréquence f de l'onde d'un phonon et l'amplitude maximale u du déplacement des atomes dans l'espace réel est donné grossièrement par l'approximation de l'oscillateur isolé :

$$u = \left[\frac{2k_B T}{m} \right]^{1/2} \frac{1}{\omega} \quad (4.5)$$

où T est la température, m la masse de l'atome et $\omega = 2\pi f$.

Les phonons “presque mous” de la colonne IV ont des énergies de l'ordre de 4.5meV [HPT⁺91] et correspondent donc à un déplacement d'environ 0.7 Å. L'amplitude des déplacements induits dans l'espace réel est du même ordre de grandeur que la distance interatomique et est donc assez grande pour jouer un rôle conséquent dans la diffusion.

Petry *et al.* proposent un mécanisme de diffusion assistée par une branche de phonons, $T_1[\xi, \xi, 2\xi]$, qui contient les phonons $T_1 1/2[1, 1, 0]$ et $L2/3[1, 1, 1]$. Une partie des déplacements associés à cette branche de phonons est dans la direction du saut de diffusion $\langle 1, 1, 1 \rangle$, l'autre partie facilite le passage de l'atome en train de migrer [PHTV89].

• Estimation de l'enthalpie de migration à partir des constantes élastiques

Schober *et al* ont proposé un modèle pour reconstituer l'enthalpie de migration et sa variation en fonction de la température à partir des mesures expérimentales des courbes de dispersion [SPT92]. Pour les structures CFC, où la vérification expérimentale est possible, les résultats du modèle sont en très bon accord avec les points expérimentaux.

Flynn, en 1968, proposait déjà un modèle pour relier l'enthalpie de migration aux phonons [Fly68]. Ce modèle était fondé sur des hypothèses plus correctes que celles de Schober *et al* [SPT92]. Dans un deuxième temps Flynn a approximé sa formule pour ne faire intervenir que les constantes élastiques. L'enthalpie de migration dérivée par Flynn est égale à :

$$H_{vm} = C\Omega\delta^2 \quad (4.6)$$

avec,

$$\frac{15}{2C} = \frac{3}{C_{11}} + \frac{1}{C'} + \frac{1}{C_{44}} \quad (4.7)$$

et δ^2 est une constante sans dimension qui est ajustée à 0.041 pour égaler l'enthalpie de migration du tungstène à sa valeur expérimentale [SPT92].

Les résultats obtenus avec le modèle de Flynn sont étonnamment proches des résultats dérivés des courbes de dispersion de phonon, pour les structures CFC et CC [SPT92]. Schober *et al.* expliquent ce bon accord en remarquant que la vallée des phonons de basses fréquences, déterminants pour l'enthalpie de migration, correspond toujours à une faible pente de la branche de phonon $T_1[\xi, \xi, 0]$ proportionnelle à la constante élastique C' . Nous avons nous même montré que la variation de la fréquence du phonon $T_1 1/2[1, 1, 0]$ est étroitement liée

à la variation de la constante élastique C' en fonction du remplissage en électrons (cf figs 4.5 et 4.1).

Faute de temps, nous n'avons pas pu calculer directement l'énergie de migration de la lacune. L'approximation de Flynn nous permet d'avoir une première estimation, dans le cadre de notre modèle, de la variation de l'énergie de migration en fonction du remplissage en électrons d pour une température nulle (cf fig. 4.8). Nos résultats sont en très bon accord avec la forte augmentation annoncée par les données expérimentales entre Nb et Mo ($0.5\text{eV} \rightarrow 1.5\text{eV}$).

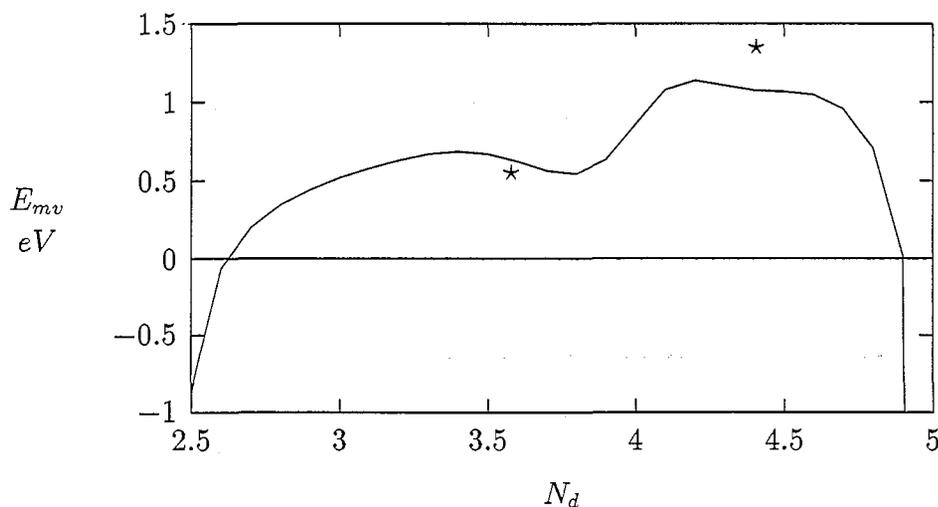


FIG. 4.8 - Enthalpie de migration dérivée de la formule de Flynn pour la structure CC avec $qR_o = 3.5$. Les constantes élastiques sont calculées avec la méthode de récursion développée jusqu'au 38ième moment. Les points sont les valeurs expérimentales conseillées par Shultz [Sch91].

4.3.3 Conclusion

L'étude des énergies de formation et de migration d'une lacune confirme le rôle prépondérant de la structure électronique sur l'énergie de formation et sur l'énergie de migration de la lacune pour expliquer les fortes variations du coefficient de diffusion de la colonne IV à la colonne VI des métaux CC.

4.4 Origine des fortes variations

Nous avons présenté deux types de mécanisme à l'échelle atomique qui "transforment" la structure CC : la diffusion qui est à l'origine du transport des atomes dans le cristal et les transformations martensitiques qui changent la symétrie du cristal.

Nous avons montré que la fréquence du phonon $NT_1 [0, -1, 1]$, les constantes élastiques C' et $(2C' + C_{44})/3$, les différences d'énergies CC-HC et CC-CFC, les énergies de formation et de migration d'une lacune ont globalement le même type de variation dans la zone de stabilité de la structure CC (cf fig. 4.9). Elles sont de plus en opposition de phase avec les grandeurs qui caractérisent la stabilité de la phase CFC et de la phase HC vis-à-vis de la phase CC (cf figs. 4.1 et 4.1).

Pour comprendre la différence de ces comportements, nous nous sommes penchés sur la différence fondamentale entre la structure CC et les structures compactes : la densité d'états de la structure CC est caractérisée par la présence d'un pseudo-gap. Un pseudo-gap est une bande d'énergie où la densité d'états est faible.

Or nous montrons que les grandeurs de la structure CC ont leurs maxima qui coïncident presque parfaitement avec le minimum du pseudo-gap et sont en opposition de phase avec la variation de la densité d'états (cf fig. 4.9).

- Stabilité de la structure CC

Le pseudo-gap sépare franchement les états liants des états antiliants. Ainsi quand l'énergie de Fermi est proche du minimum du pseudo-gap, les états occupés dans la structure CC sont très liants (loins du niveau de Fermi) alors que ceux occupés dans les phases compactes sont en moyenne moins liants. C'est pourquoi la phase CC est la plus stable énergétiquement pour des remplissages correspondant à des niveaux de Fermi proches du minimum du pseudo-gap.

- Formation de la lacune

Quand on introduit une lacune dans un cristal, on coupe des liaisons. Les électrons qui participaient à ces liaisons ne sont plus des acteurs principaux de la cohésion du solide et retombent à un niveau d'énergie proche de celui qu'ils avaient dans l'atome isolé. Ce niveau atomique est, d'après la convention des origines choisie, égal à 0 et est donc situé autour du minimum du pseudo-gap. La présence de la lacune fait apparaître de nouveaux états surtout en milieu de bande et nous observons un remplissage du pseudo-gap (cf fig. 4.10).

Après relaxation des atomes autour du défaut, Masuda a déterminé la structure fine des densités d'états des premiers voisins du défauts dans le α -Fe en développant son modèle énergétique au-delà du second moment avec un calcul en récursion [Mas81, Mas82b]. Il a

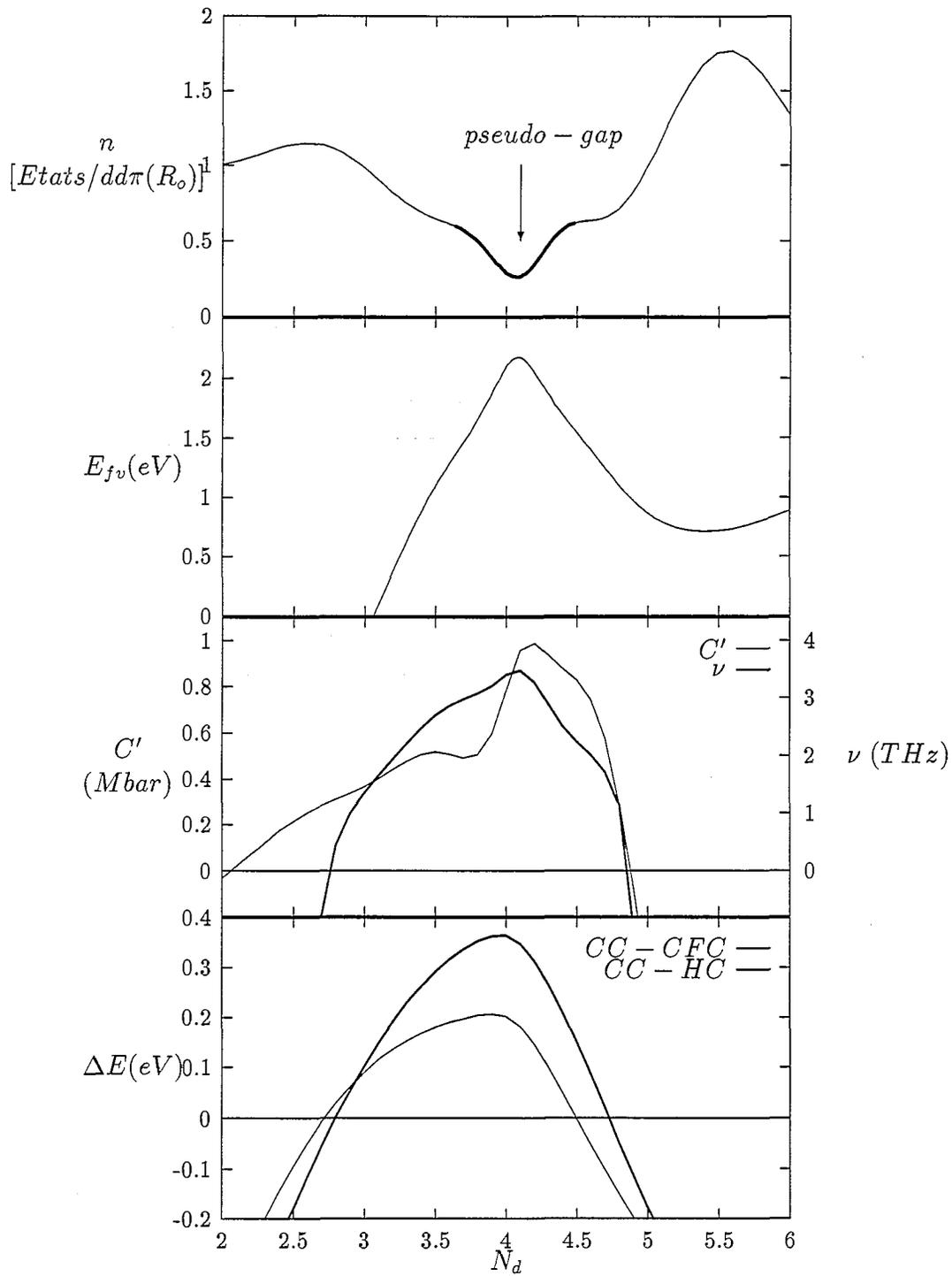


FIG. 4.9 - Lien entre le pseudo-gap de la densité d'états du CC (a) et l'énergie de formation de la lacune (b), le phonon et la constante élastique C' (c), les différences des énergies de cohésion $CC-CFC$ et $CC-HC$ (d). Toutes les grandeurs sont exactes jusqu'à μ_{38} et $qR_o = 3.5$.

constaté que les modifications sur les densités d'états étaient encore plus importantes pour le cas de défauts de type trilacune ou tetralacune : un pic de résonance apparaît en milieu de bande de la même façon que pour les densités d'états d'atomes proches d'une surface [Fri76].

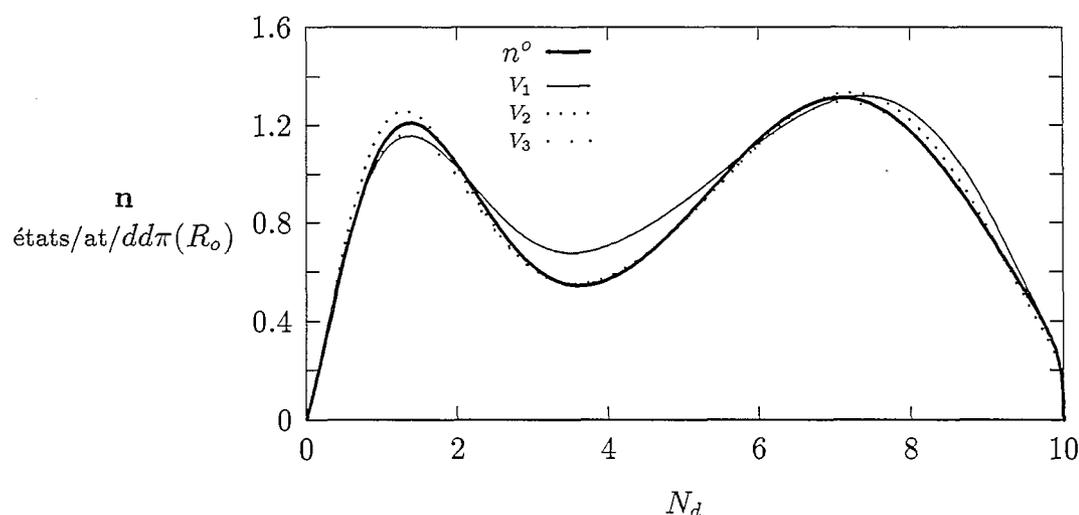


FIG. 4.10 - Représentation des densités d'états locales des proches voisins de la lacune dans la structure CC. Les niveaux d'énergies sont ajustés de façon exacte pour satisfaire la condition de neutralité locale. La densité d'états est exacte jusqu'à μ_7 et $qR_o = 3.5$.

L'augmentation du nombre d'états dans le pseudo-gap provoque un appauvrissement du nombre d'états de part et d'autre du pseudo-gap puisque la densité d'états est toujours normalisée à dix. Pour un niveau de Fermi situé dans le pseudo-gap, les états occupés deviennent moins liants. Ainsi le cristal en présence d'une lacune est beaucoup moins stable que le cristal parfait. Ceci explique la forte variation de l'énergie de formation de la lacune en fonction du niveau de Fermi, avec un maximum de celle-ci située sur le minimum du pseudo-gap (cf fig. 4.7).

- Constantes élastiques et phonons

Il est plus difficile d'établir un lien entre la distortion de la structure électronique et les propriétés élastiques du cristal. La grande différence de comportement des constantes élastiques C' et C_{44} de la structure CC montre clairement que les constantes élastiques ne sont pas reliées à la surface de Fermi elle-même, mais à la dépendance de la structure électronique aux différentes déformations [OS83]. De plus les constantes élastiques comme

les phonons dépendent des détails de la densité d'états et font intervenir des modifications complexes de la surface de Fermi (levées de dégénérescences...).

4.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une analyse de la stabilité de la structure CC vis-à-vis des transformations martensitiques et de la formation et de la migration d'une lacune.

La représentation en fonction du remplissage en électrons des énergies, des fréquences des phonons, des constantes élastiques mises en jeu dans les transitions de phase de la structure CC vers les phases compactes et des énergies de formation et de migration d'une lacune, donne un point de vue nouveau à cette analyse: elle met clairement en évidence les corrélations entre ces différents phénomènes et fait apparaître l'origine commune de ces corrélations. Le pseudo-gap de la densité d'états de la phase CC permet d'expliquer en partie les fortes variations de ces grandeurs dans la zone de stabilité de la structure CC.

Conclusion

Dans cette étude nous avons présenté des calculs de diverses propriétés des métaux de transition à partir d'un modèle de Liaisons Fortes. Notre but était de mettre en évidence l'effet de la structure électronique sur des propriétés telles que: les stabilités relatives, les propriétés élastiques et les énergies de formation de lacunes.

Les principaux résultats sont les suivants :

Les variations des constantes élastiques et des stabilités relatives le long d'une série de transition sont bien reproduites qualitativement.

- Stabilité relatives

Par rapport aux résultats antérieurs, nous avons montré que l'ajout des interactions entre seconds voisins dans la structure CFC favorise du point de vue énergétique la phase CFC en fin de bande, ce qui est en accord avec l'expérience. Cependant l'étude de la constante élastique C' nous a montré que la phase CFC est alors mécaniquement instable. Ce paradoxe est dû à la forte discontinuité des intégrales de saut au rayon de coupure. Un choix plus réaliste de décroissance des intégrales de saut (sans discontinuité) conduit au même résultat qu'avec des interactions aux premiers voisins dans la structure CFC, à savoir : (i) structure CC plus stable énergétiquement et (ii) structure CFC mécaniquement instable.

- Constantes élastiques

Les variations des constantes élastiques de cisaillement pur des structures CFC, CC et HC s'écartent fortement d'une variation de type parabolique qui est observée expérimentalement pour des grandeurs telles que l'énergie de cohésion et le module de compressibilité.

A l'exception de la fin de bande, les variations des constantes élastiques de cisaillement pur, C' et C_{44} , de la phase CFC sont en phase avec la variation de la stabilité relative CFC-CC: elles sont négatives quand la phase CFC est énergétiquement moins stable. Le modèle décrit parfaitement le fort durcissement de C' et C_{44} observé expérimentalement entre Pd et Rh.

Dans la structure CC, les instabilités mécaniques coïncident globalement avec les zones d'instabilité de la structure CC et sont exclusivement dues à la constante C' . Le durcissement

de C' entre Zr et Mo est qualitativement reproduit par le modèle.

Dans la structure HC, les constantes élastiques de cisaillement pur, C_{66} et C_{44} , sont également corrélées à la variation de la stabilité relative HC-CC. La “contribution de relaxation” qui intervient dans les déformations associées aux constantes C_{66} , C_{11} et C_{12} peut devenir non négligeable pour des remplissages proches des métaux de la colonne IV (Ti, Zr, Hf) et des métaux de la colonne VII (Tc, Re). Dans la structure HC, le critère de stabilité de Born (signe positif des valeurs propres de la matrice des constantes élastiques) ne garantit pas la stabilité mécanique. En particulier nous trouvons que c’est le phonon $\Gamma - TO [0, 0, 0, 1]$ (impliqué dans le mécanisme de Burgers pour la transformation vers la structure CC) qui déclenche l’instabilité mécanique de la structure HC aux extrémités des deux zones de stabilité énergétique.

L’énergie de formation de la lacune dans les métaux de transition CC est très structurée et présente un maximum très marqué au voisinage du remplissage de Mo.

L’effet du remplissage explique en partie les fortes diminutions du coefficient d’autodiffusion entre la colonne IV (Zr) et la colonne VI (Mo). La relaxation des voisins de la lacune est faible dans la majeure partie de la zone de stabilité énergétique de la structure CC, à la fois en énergie ($\delta E_{\text{rel}}/E_{fv} < 3\%$) et en déplacement ($\delta r/a < 2\%$). Cependant les déplacements deviennent importants lorsque l’on s’approche de l’instabilité mécanique de la structure.

Des résultats préliminaires déduits du modèle de Flynn montrent que l’énergie de migration a également de fortes variations en fonction du remplissage.

L’étude de la convergence de ces grandeurs en fonction des moments de la densité d’états nous a permis de mieux définir le lien entre la structure électronique et la structure atomique.

Nous avons constaté que les tendances en fonction du remplissage sont reproduites avec peu de moments de la densité d’états. Le degré de convergence est différent suivant la grandeur étudiée. En particulier, le calcul exact a fait apparaître des structures fines sur les variations en fonction du remplissage des constantes élastiques, des phonons et de la force qui agit sur les premiers voisins de la lacune. Ces dernières propriétés dépendent donc de la structure locale qui détermine les grandes tendances, mais également d’interactions à plus longues distances.

Le pseudo-gap dans la densité d’états de la structure CC est du à la différence de topologie de cette structure par rapport aux structures compactes. Nous avons montré que ce pseudo-gap est à l’origine du durcissement de la constante C' ainsi que du phonon $NT_1 [0, -1, 1]$, de l’augmentation des différences d’énergies CC-HC et CFC-HC, de la forte variation de l’énergie de formation de la lacune.

La méthode de récursion nous a permis d'apprécier les améliorations que pouvait apporter une description plus détaillée de la structure électronique qu'une approximation du second moment.

Ainsi, la variation des stabilités relatives le long d'une série de transition ne peut pas être reproduite par une approximation du second moment.

Les variations en fonction du remplissage des constantes de cisaillement pur des structures HC, CFC et CC s'écartent fortement d'une variation de type parabolique caractéristique d'une approximation du second moment. En particulier, celle-ci est incapable de décrire le fort durcissement de la constante C' de Mo (CC) et de Rh (CFC).

Une approximation du second moment est également insuffisante pour reproduire les fortes variations de l'énergie de formation de la lacune en fonction du remplissage dans les structures CC et HC.

La convergence en fonction des moments de la densité d'états dépend de nombreux paramètres.

A titre d'exemple, nous avons montré sur l'étude des stabilités relatives que la portée des intégrales de sauts modifie la convergence.

Celle-ci dépend également de la grandeur étudiée. En particulier, le calcul exact montre que la convergence est beaucoup plus lente pour des grandeurs telles que les constantes élastiques et les phonons. Les grandes tendances sont reproduites avec peu de moments, mais les détails de la courbe dépendent de moments d'ordre plus élevé.

Pour le calcul des constantes élastiques par différence finie à des moments élevés, nous avons dû améliorer la technique de prolongement des fractions continues. Il apparaît que les courbes obtenues sont très similaires à celles du calcul exact, à l'exception de certains remplissages où les singularités de Van Hove ne sont pas reproduites par la méthode de récursion.

Perspectives

Dans l'approche que nous avons adoptée, de nombreuses autres études sont directement accessibles.

La relaxation autour de la lacune n'a été effectuée que dans la structure CC. Elle peut être étudiée de la même manière dans les structures CFC et HC. D'après les résultats obtenus avec les potentiels empiriques, on s'attend à ce que cette relaxation soit faible. Ceci mériterait d'être vérifié, en particulier pour les remplissages proches des instabilités mécaniques. Le calcul de l'énergie de migration sans relaxation de la lacune ne pose pas de difficultés majeures. En revanche, l'étude de la relaxation nécessite de considérer le déplacement de beaucoup d'atomes inéquivalents.

Ce même type de calculs peut nous permettre d'aborder des défauts plus complexes, tels que les petits amas de lacunes ou les dislocations.

Nous avons étudié les trois structures principales des métaux de transition : CFC, CC et HC. On s'attend à trouver une zone de stabilité de la phase ω , qui est la phase vers laquelle transite Zr (Ti et Hf), pour des remplissages proches de celui du Zr. Il a été montré par des calculs *ab initio* sur Zr qu'une variation de la pression correspond à une variation du remplissage en électrons d .

Les fortes variations en fonction du remplissage en électrons des grandeurs étudiées tendent à prédire des comportements très contrastés dans les alliages.

Grâce à l'approximation de bande rigide, nous avons pu comparer nos résultats sur les constantes élastiques à des valeurs expérimentales d'alliages binaires de métaux de transition. Cette approximation a été appliquée à des solutions solides de métaux voisins dans le tableau de Mendeleïev. L'extension du calcul aux alliages ordonnés ou non, composés d'éléments éloignés dans le tableau de Mendeleïev, est d'un grand intérêt pour les métallurgistes pour prédire les propriétés élastiques des alliages.

Une autre façon d'aborder les effets d'alliages est l'étude d'une impureté dans un métal pur. Ainsi le calcul de l'énergie d'interaction entre une impureté et une lacune est un premier

pas vers l'étude de l'hétérodiffusion. Au vu de la forte dépendance en remplissage de l'énergie de formation de la lacune, on peut s'attendre à des comportements très différents selon la nature chimique de l'impureté.

Une autre voie très intéressante est l'étude de l'influence de la température et de la pression sur les propriétés étudiées à température nulle.

Pour étudier la variation de l'énergie libre de formation de la lacune à température finie, il faut calculer l'entropie de vibration et l'entropie électronique à laquelle n'ont pas accès les potentiels empiriques. Dans les structures CC, on s'attend à ce que l'entropie électronique soit non négligeable.

De même on peut étudier la variation en fonction de la température et de la pression des constantes élastiques et des phonons.

Une autre application serait d'étudier la transition de phase CC-HC et CFC-HC en fonction de la température.

Nous n'avons pas étudié la transition CFC-HC. Cette transition ne peut pas être décrite par une transformation géométrique homogène. Elle est cependant classiquement décrite par un mécanisme de dissociation de dislocations avec création d'une faute d'empilement. Il a déjà été démontré par un calcul statique en Liaisons Fortes que l'énergie de faute d'empilement est en opposition de phase avec la stabilité relative HC-CFC. Il serait intéressant de retrouver ce résultat et d'introduire une dislocation pour étudier plus en détail le mécanisme de transformation.

Nous avons indiqué une première paramétrisation possible des métaux de transition mais celle-ci a un caractère global et doit être affinée pour pouvoir étudier un élément spécifique.

Le calcul exact des constantes élastiques a mis en valeur la finesse du modèle mais annonce également des difficultés futures pour la procédure d'ajustement. En effet, en ne traitant que les électrons d , nous nous éloignons beaucoup des structures de bande obtenues avec les calculs *ab initio* et nous ne contrôlons pas toujours les détails de la densité d'états.

L'extension la plus naturelle consiste à compléter la description de la structure électronique en ajoutant les électrons s et p . Une question importante est de savoir si la prise en compte de ces électrons permet de remédier aux instabilités mécaniques de la structure CFC en fin de bande.

Pour l'étude des alliages, la paramétrisation des intégrales de sauts entre deux éléments différents et la position relative des niveaux atomiques de chacun des éléments méritera sûrement une étude approfondie.

L'étude de la convergence d'une grandeur en fonction des moments de la densité d'états permet d'adopter une nouvelle stratégie d'ajustement. Il nous semble plus correct de ne pas forcer l'ajustement sur la valeur expérimentale lorsque le calcul n'a pas convergé, mais plutôt sur la valeur expérimentale rapportée au niveau de description de l'approximation.

La notion de convergence en fonction des moments, que nous avons systématiquement explorée, est indispensable pour juger de l'efficacité de la méthode de récursion dans une simulation de Dynamique Moléculaire.

En particulier, une étude préliminaire sur la force qui agit sur les premiers voisins d'une lacune montre que le calcul approximé au 7ième moment n'a pas encore convergé vers la solution exacte. Une étude détaillée de la portée de la force s'impose donc.

Nous tenons à cette étude car la méthode de récursion permet d'envisager des simulations de systèmes contenant beaucoup d'atomes. En effet le temps de calcul des forces est proportionnel au nombre d'atomes dans le système alors que celui qui est associé à la méthode de diagonalisation est proportionnel au nombre d'atomes au cube¹. Sur la figure 4.11 nous donnons des temps de calcul de l'énergie totale du système qui peuvent sans doute être encore optimisés. Ce graphe montre que la méthode de récursion développée au 7ième moment devient plus compétitive qu'un calcul dans l'espace réciproque pour un système contenant un peu plus d'une centaine d'atomes.

Les nouveaux développements théoriques de Aoki sur le calcul des forces avec la méthode de récursion donne de nouvelles perspectives à cette étude.

1. ou $N_{\text{at}}^2 \ln N_{\text{at}}$

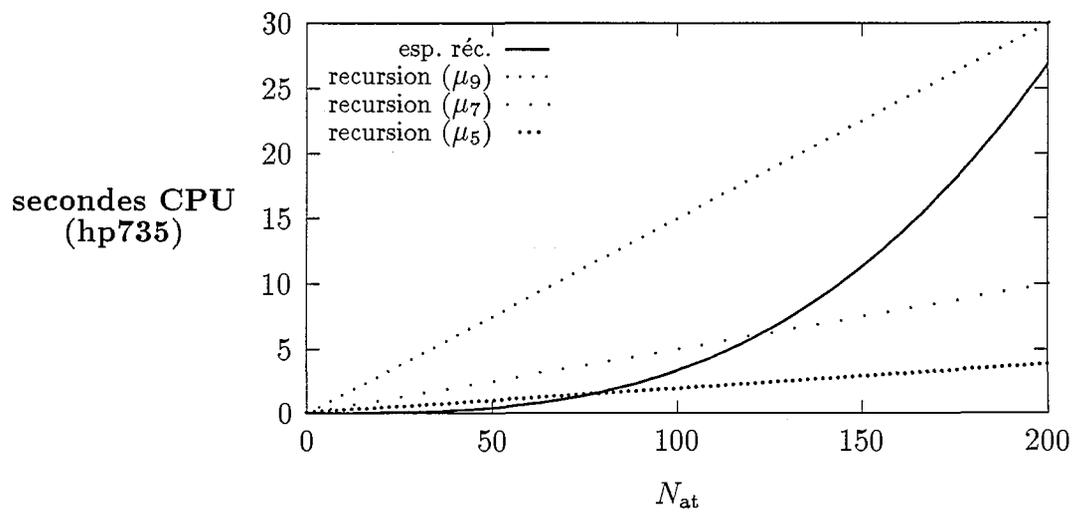


FIG. 4.11 - Temps de calcul pour l'obtention de l'énergie totale du système contenant N_{at} pour un modèle CC considérant les interactions premiers et seconds voisins, dans l'espace réciproque (1 seul point $\vec{k}:\Gamma$) et dans l'espace réel avec la méthode de récursion développée au 5ième, 7ième et 9ième moment.

Annexe A

Fraction continue

Nous donnons l'expression de la densité d'états locale sur le site i pour l'orbitale λ , $n_{i,\lambda}$, sous forme de fraction continue. Pour ce faire, nous introduisons la projection de la fonction de Green associée à l'hamiltonien H sur l'orbitale $|i, \lambda\rangle$:

$$G_{i,\lambda}(z) = \langle i, \lambda | G(z) | i, \lambda \rangle = \langle i, \lambda | (zI - H)^{-1} | i, \lambda \rangle \quad (\text{A.1})$$

et d'après la définition de la densité d'états,

$$n_{i,\lambda}(E) = \lim_{\mu \rightarrow 0} -\text{Im} \frac{10}{\pi} G_{i,\lambda}(E + i\mu) \quad (\text{A.2})$$

La technique de récursion a été décrite pour la première fois par Haydock *et al.* en 1972 [HHK72]. La partie principale de l'algorithme consiste à déterminer le changement de base qui permet d'écrire l'hamiltonien H sous forme tridiagonale.

$$H = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & & & & & \vdots \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & & & & \vdots \\ \vdots & 0 & b_3 & a_4 & b_4 & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & & \ddots & & & 0 \\ \vdots & & & & & & b_{n-1} & a_n & b_n \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & b_n & a_{n+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Nous traitons le cas d'un cristal de taille finie, donc d'un hamiltonien H de dimension finie. Pour l'extension aux amas infinis nous appliquons le même formalisme sur une base de taille infinie.

Le processus de tridiagonalisation est inspiré du processus d'orthogonalisation de Schmidt. La nouvelle base est obtenue par récurrence à partir de la base initiale des orbitales atomiques, $|i, \lambda\rangle$. La contrainte de tridiagonalisation de l'hamiltonien et d'orthogonalisation de la nouvelle base fixe la relation de récurrence. La nouvelle base est appelée base tridiagonale et est notée: $\{|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n+1\rangle\}$. La condition initiale de cette récurrence permet de définir l'orbitale atomique autour de laquelle on veut calculer la densité d'états locale. On choisira pour premier vecteur de la nouvelle base l'orbitale atomique d'indice d'orbitale λ , $|i, \lambda\rangle$.

$$|1\rangle = |i, \lambda\rangle$$

Les autres vecteurs de la base sont définis par récurrence :

$$\begin{aligned} b_1|2\rangle &= H|1\rangle - a_1|1\rangle \\ b_2|3\rangle &= (H - a_2)|2\rangle - b_1|1\rangle \\ &\vdots \\ b_{n-1}|n\rangle &= (H - a_{n-1})|n-1\rangle - b_{n-2}|n-2\rangle \\ b_n|n\rangle &= (H - a_n)|n\rangle - b_{n-1}|n-1\rangle \end{aligned} \tag{A.4}$$

Pour un amas de taille finie, la dernière relation de récurrence s'écrit :

$$0 = (H - a_{n+1})|n+1\rangle - b_n|n\rangle$$

Les coefficients a_{i+1}, b_i sont obtenus par la condition d'orthogonalisation des vecteurs $|i+1\rangle$ et $|i+2\rangle$ et de normalisation du vecteur $|i\rangle$:

$$\begin{aligned} (i+1|b_{i+1}|i+2\rangle) &= (i+1|(H - a_{i+1})|i+1\rangle - (i+1|b_i|i\rangle) &\rightarrow \mathbf{a}_{i+1} &= (\mathbf{i} + \mathbf{1}|\mathbf{H}|\mathbf{i} + \mathbf{1}) \\ (i|b_{i+1}|i+2\rangle) &= (i|(H - a_{i+1})|i+1\rangle - (i|b_i|i\rangle) &\rightarrow \mathbf{b}_i &= (\mathbf{i}|\mathbf{H}|\mathbf{i} + \mathbf{1}) \end{aligned}$$

Donc, à chaque étage de récursion i le vecteur $|i+1\rangle$ défini par ses composantes sur la base des orbitales, $|i, \lambda\rangle$, et les coefficients (a_{i+1}, b_i) sont déterminés.

Après avoir obtenu la tridiagonalisation de H , on calcule dans cette nouvelle base la projection de la fonction de Green, $G_{i,\lambda}$.

On représente $(zI - H)$ dans la nouvelle base :

$$zI - H = \begin{pmatrix} z - a_1 & b_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ b_1 & z - a_2 & b_2 & 0 & & & & & \vdots \\ 0 & b_2 & z - a_3 & b_3 & 0 & & & & \vdots \\ \vdots & 0 & b_3 & z - a_4 & b_4 & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & & & \ddots & & 0 \\ \vdots & & & & & & & b_{n-1} & z - a_n & b_n \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & b_n & z - a_{n+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

L'inverse de la matrice $(zI - H)$ s'exprime en fonction des déterminants mineurs, $D_{i,j}$, associés respectivement aux matrices mineures égales aux matrices $(zI - H)$ sans la i -ième ligne et la j -ième colonne,

$$G(z) = (zI - H)^{-1} = \frac{1}{D_{o,o}} \begin{pmatrix} D_{1,1} & D_{1,2} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & D_{1,n} \\ D_{2,1} & D_{2,2} & \cdots \\ \vdots & & D_{3,3} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & & & & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & & & & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & & & & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & & & & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & & & & \cdots \\ D_{n,1} & \cdots & D_{n+1,n+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

avec

$$D_{o,o} = \det [(zI - H)].$$

Les "déterminants diagonaux" de $G(z)$ sont liés par une relation de récurrence:

$$D_{i,i} = (z - a_{i+1})D_{i+1,i+1} - b_{i+1}^2 D_{i+2,i+2}. \quad (\text{A.7})$$

Pour un amas de taille finie, on introduit les conditions limites,

$$D_{n+1,n+1} = 1 \text{ et } D_{n,n} = z - a_{n+1}.$$

Donc $G_{i,\lambda}(z)$ est donné par:

$$G_{i,\lambda}(z) = \frac{D_{1,1}}{D_{o,o}} \quad (\text{A.8})$$

Notons que les zeros de $D_{o,o}$, déterminant de $(zI - H)$, correspondent aux valeurs propres de H , donc aux énergies propres du système. Les valeurs propres de H sont toutes réelles puisque la matrice H est symétrique. Le calcul complet des valeurs propres de la matrice H donne directement la densité d'états totale du système sous forme d'une somme de fonctions "δ" positionnées sur les valeurs propres de H .

Mais notre propos est justement de ne pas avoir à calculer toutes les valeurs propres de l'hamiltonien H et de calculer de façon progressive la densité d'états locale, $n_{i,\lambda}$.

En développant cette fraction par récurrence à l'aide de la relation (A.7), on obtient la fraction continue :

$$G_{i,\lambda}(z) = \frac{D_{1,1}}{(z - a_1)D_{1,1} - b_1^2 D_{2,2}} = \frac{1}{(z - a_1) - b_1^2 \frac{D_{2,2}}{D_{1,1}}} = \dots \quad (\text{A.9})$$

Finalement, la fraction continue associée à la densité d'états locale, $n_{i,\lambda}$ s'écrit comme suit,

$$\langle i, \lambda | G(z) | i, \lambda \rangle = F_n(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{\dots \dots \dots \frac{b_n^2}{z - a_{n+1}}}}} , \quad (\text{A.10})$$

Pour le cas d'un amas de taille infinie, cette fraction continue n'est pas tronquée à l'étage n et est développée à l'infini.

Annexe B

Écriture analytique de la densité d'états locale

Pour écrire la densité d'états sous forme de fraction polynomiale, nous utilisons une méthode exposée dans les articles ([Mas82a, ADS84, Aok94]). Après avoir calculé les racines complexes ou réelles du dénominateur, on effectue une intégration analytique de la densité d'états pour obtenir le remplissage en électrons et l'énergie de bande.

B.1 Fraction continue prolongée

- Fraction continue tronquée

On appelle fraction continue tronquée, la fraction continue associée à l'hamiltonien H_n et à l'orbitale $|i, \lambda\rangle$ d'un système fini :

$$F_n(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{\ddots \ddots \frac{b_n^2}{z - a_{n+1}}}}}, \quad (\text{B.1})$$

On a vu dans l'annexe A que $F_n(z)$ était construite à partir des déterminants $D_{1,1}$ et $D_{o,o}$:

$$F_n(z) = \frac{D_{1,1}(z)}{D_{o,o}(z)}. \quad (\text{B.2})$$

$D_{1,1}$ et $D_{o,o}$ sont respectivement des polynômes d'ordre $n - 1$ et n de la variable z et on pose,

$$D_{1,1}(z) = R_n(z)$$

$$D_{o,o}(z) = S_{n+1}(z)$$

et,

$$F_n(z) = \frac{R_n(z)}{S_{n+1}(z)}. \quad (\text{B.3})$$

De même que $D_{1,1}$ et $D_{o,o}$, $R_n(z)$ et $S_{n+1}(z)$ suivent une relation de récurrence :

$$R_i(z) = (z - a_{i+1})R_{i-1} - b_i^2 R_{i-2}, \quad (\text{B.4})$$

$$S_i(z) = (z - a_i)S_{i-1} - b_{i-1}^2 S_{i-2}, \quad (\text{B.5})$$

avec pour conditions initiales,

$$R_o(z) = 1 \text{ et } R_1(z) = z - a_2$$

$$S_o(z) = 1 \text{ et } S_1(z) = z - a_1$$

• Fraction continue prolongée

Pour simuler un amas infini, on suppose qu'après un étage n de récursion, les coefficients (a_i, b_i) sont constants et égaux à (a, b) .

$$\text{Pour } i > n \begin{cases} a_i = a \\ b_i = b \end{cases}$$

Les $2n$ premiers moments de la densité d'états sont exacts et ne seront pas modifiés par le prolongement. Le coefficient, a_{n+1} , qui nous donnait accès au calcul exact des $2n+1$ premiers moments a été posé égal à a .

La fraction continue infinie est représentée par une fraction continue tronquée à laquelle on a rajouté une terminaison en "racine carrée", $T(z)$:

$$G_n(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{\dots}}}} \quad (\text{B.6})$$

$$-b_n^2 T(z)$$

avec la condition sur la terminaison $T(z)$:

$$T(z) = \frac{1}{z - a - b^2 T(z)}$$

On obtient deux solutions pour $T(z)$:

$$t^+(z) = \frac{1}{2b^2} \left[z - a + \sqrt{z - a - 2b\sqrt{z - a + 2b}} \right] \quad (\text{B.7})$$

$$t^-(z) = \frac{1}{2b^2} \left[z - a - \sqrt{z - a - 2b\sqrt{z - a + 2b}} \right] \quad (\text{B.8})$$

Pour que $G_n(z)$ soit une fonction de Herglotz [ST50], il faut la condition :

$$\text{lorsque } \text{Im}(z) \succ 0 \text{ alors } \text{Im}(G(z)) \succ 0, \quad (\text{B.9})$$

on retient donc pour solution, la terminaison $T(z) = t^-(z)$. La propriété de Herglotz (Eq. B.9) de $G_n(z)$ garantit que les pôles (où coupure) de $G_n(z)$ sont situés sur l'axe réel [HHK72].

B.2 Ecriture de $G_n(z)$ sous forme fractionnelle

Lorsque l'on passe d'une fraction tronquée, F_n , à une fraction prolongée avec une terminaison en "racine carrée", G_n , cela revient à remplacer :

$$S_n(z) \text{ par } S'_n(z) = [z - a_n - b_n^2 T(z)] S_{n-1}(z) - b_{n-1}^2 S_{n-2}(z), \quad (\text{B.10})$$

$$\text{et } R_{n-1}(z) \text{ par } R'_{n-1}(z) = [z - a_n - b_n^2 T(z)] R_{n-2}(z) - b_n^2 R_{n-3}(z). \quad (\text{B.11})$$

On obtient alors,

$$G_n(z) = \frac{R_{n-1}(z) - b_n^2 R_{n-2}(z) T(z)}{S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z) T(z)}. \quad (\text{B.12})$$

On déduit de la propriété de Herglotz que les points où la fraction $G_n(z)$ n'est pas définie sont réels. On peut d'autre part démontrer que les racines du numérateur de $G_n(z)$ sont différentes de celles du dénominateur en utilisant la relation de Christoffel-Darboux établie pour les polynômes orthogonaux R_n et S_n [Tur84]. Par conséquent, les racines de $S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z) T(z)$ sont toutes réelles.

Pour mieux séparer la partie imaginaire de la partie réelle de $G_n(z)$, nous multiplions le numérateur et le dénominateur par la partie conjuguée du dénominateur faisant intervenir la solution $t^-(z)$ de l'équation B.8 :

$$G_n(z) = \frac{R_{n-1} - b_n^2 R_{n-2}(z)t^-(z)}{S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z)t^-(z)} \times \frac{S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z)t^+(z)}{S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z)t^+(z)} \quad (\text{B.13})$$

Après calculs, on obtient :

$$G_n(z) = \frac{N_n(z)}{D_n(z)} - \frac{\Pi_n}{D_n(z)} \sqrt{z-a-2b} \sqrt{z-a+2b}, \quad (\text{B.14})$$

avec,

– pour $N_n(z)$:

$$N_n(z) = 2b^2 R_{n-1} S_n + 2b_n^4 R_{n-2} S_{n-1} - (b_n^2 R_{n-2} S_n + b_n^2 S_{n-1} R_{n-1})(z-a) \quad (\text{B.15})$$

– pour Π_n :

$$\Pi_n = b_n^2 (R_{n-1} S_{n-1} - R_{n-2} S_n),$$

on peut facilement démontrer par récurrence que :

$$\Pi_n = b_n^2 b_{n-1}^2 b_{n-2}^2 \cdots b_2^2 b_1^2. \quad (\text{B.16})$$

– pour le dénominateur $D_n(z)$:

$$D_n(z) = 2b^2 [S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z)t^-(z)] [S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z)t^+(z)], \quad (\text{B.17})$$

soit en développant

$$D_n(z) = 2b^2 S_n(z)^2 - 2b_n^2 S_{n-1}(z) S_n(z) \times (z-a) + 2b_n^4 S_{n-1}^2(z). \quad (\text{B.18})$$

B.3 Densité d'états

Rappelons la définition de la densité d'états :

$$n(E) = \lim_{\mu \rightarrow 0} -\text{Im} \frac{10}{\pi} G_n(E + i\mu) \quad (\text{B.19})$$

Pour extraire la partie imaginaire de $G_n(z)$, il est nécessaire de faire le point sur les propriétés des pôles de la fonction de Green $G_n(z)$:

– Toutes les racines de $[S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z)t^-(z)]$ sont réelles comme expliqué plus haut (B.12).

- Le dénominateur D_n n'a pas de racines sur l'intervalle $]a - 2b, a + 2b[$.

Démonstration :

Quand $z \in]a - 2b, a + 2b[$ alors

- $\text{Im}[t^\pm(z)] \neq 0$ et $\text{Im}[t^+(z)] = -\text{Im}[t^-(z)]$
- Les polynômes S_n sont réels, on pose donc $S_n(z) - b_n^2 S_{n-1} t^-(z) = A + i\text{Im}[t^-(z)]$, avec A réel.

Donc d'après l'équation B.17, $D_n(z) = 2b^2 [A^2 + (\text{Im}(t^-(z)))^2]$ et cette quantité est non nulle puisque $\text{Im}[t^\pm(z)] \neq 0$.

- $D_n(z)$ est un polynôme réel, donc toutes ses racines complexes sont conjuguées. Comme les racines de $[S_n(z) - b_n^2 S_{n-1} t^-(z)]$ sont réelles, toutes les racines complexes de $[S_n(z) - b_n^2 S_{n-1} t^+(z)]$ sont conjuguées (Eq. B.18).

B.3.1 Densité d'états sur le support borné $]a - 2b, a + 2b[$

Sur l'intervalle $]a - 2b, a + 2b[$, la partie imaginaire de $G_n(z)$ est une fonction continue de l'énergie E et la densité d'états est égale à :

$$n(E) = \frac{10}{\pi} \times \frac{\Pi_n}{D_n(E)} \sqrt{4b^2 - (E - a)^2} \quad (\text{B.20})$$

Les bornes inférieures et supérieures de la partie continue de la densité d'états locale sont égales à :

$$E_{\text{inf}} = a - 2b \text{ et } E_{\text{sup}} = a + 2b$$

B.3.2 Densité d'états en dehors du support $]a - 2b, a + 2b[$

Comme nous l'avons signalé, la fonction $G_n(z)$ peut avoir des pôles réels en dehors de l'intervalle $]a - 2b, a + 2b[$. Les seules racines réelles de $D_n(z)$ à considérer sont les racines de $S_n - b_n^2 S_{n-1} t^-$ puisque les autres racines de $D_n(z)$ ont été rajoutées artificiellement en multipliant le dénominateur et le numérateur par l'expression conjuguée $S_n - b_n^2 S_{n-1} t^+$ et ne sont donc pas des pôles de $G_n(z)$.

Pour le cas de pôles simples, E_p , la densité d'états, sur l'intervalle $R -]a - 2b, a + 2b[$, s'exprime ainsi :

$$n(E) = 10 \sum_p \omega_p \delta(E_p) \quad (\text{B.21})$$

avec

$$\delta(E_p) = \lim_{z \rightarrow E_p} \frac{-\text{Im}}{\pi} \frac{1}{z - E_p}$$

Pour chacun des pôles E_p , le poids des fonctions δ est donné par

$$\omega_p = \lim_{z \rightarrow E_p} (z - E_p) G_n(z) \quad (\text{B.22})$$

On démontre facilement la relation,

$$\omega_p = \frac{1}{g'(E_p)} \quad (\text{B.23})$$

avec

$$g(z) = \frac{1}{G_n(z)}$$

Nous en déduisons le poids, ω_p , de chacun des pôles E_p de $G_n(z)$:

On pose,

$$g(z) = \frac{S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z) T(z)}{R_{n-1} - b_n^2 R_n(z) T(z)} \quad (\text{B.24})$$

$G_n(z)$ ayant pour pôle E_p ,

$$S_n(E_p) - b_n^2 S_{n-1}(E_p) T(E_p) = 0$$

On a

$$g'(E_p) = \frac{S'_n(E_p) - b_n^2 S'_{n-1}(E_p) T(E_p) - b_n^2 S_{n-1}(E_p) T'(E_p)}{R_{n-1}(E_p) - b_n^2 R_{n-2}(E_p) T(E_p)} \quad (\text{B.25})$$

Et on obtient la relation,

$$\omega_p = \frac{\Pi_{n-1}}{S'_n(E_p) S_{n-1}(E_p) - S_n(E_p) S'_{n-1}(E_p) + \frac{b_n^2 S_n(E_p) S_{n-1}^2(E_p)}{(E_p - a) b_n^2 S_{n-1}(E_p) - 2b^2 S_n(E_p)}} \quad (\text{B.26})$$

De façon générale, la densité d'états est représentée par une fonction continue sur un support borné $]a - 2b, a + 2b[$, plus d'éventuelles fonctions de Dirac représentant des états isolés situés sur les pôles réels de $G_n(z)$.

B.4 Intégration analytique de la densité d'états locale

B.4.1 Intégration sur le support borné $]a - 2b, a + 2b[$

La partie continue de la densité d'états locale peut être décomposée en éléments simples et intégrée analytiquement.

a) Décomposition en éléments simples

Le dénominateur D_n de la densité d'états (Eq. B.20) a $2n$ racines simples E_i si $b_n \neq b$ et s'écrit,

$$D_n(E) = (2b^2 - 2b_n^2)(E - E_1) \dots (E - E_{2n})$$

Remarquons que D_n n'a que $2n - 1$ racines si $b_n = b$.

Nous posons la décomposition en éléments simples de $n(E)$ comme suit,

$$n(E) = -\frac{10}{\pi} \sum_i^{2n} \frac{c_i}{E - E_i} \sqrt{4b^2 - (E - a)^2} \quad (\text{B.27})$$

avec

$$c_i = -\frac{\Pi_n}{D'_n(E_i)}$$

b) Remplissage en électrons

La contribution au remplissage en électrons de la densité d'états continue est déterminée par l'énergie de Fermi, E_f , du système,

$$N(E_f) = \int_{E_{\text{inf}}}^{E_f} n(E) dE$$

Cette intégration implique la détermination des intégrales pour chacun des pôles E_i ,

$$K_i = \int_{E_{\text{inf}}}^{E_f} \frac{\sqrt{4b^2 - (E - a)^2}}{E - E_i} dE$$

On peut montrer par deux changements de variables ([ADS84]) que

$$K_i = 2bc \cos t_f + (a - E_i) * (t_f + \pi/2) + [4b^2 - (E_i - a)^2] \frac{2}{a - E_i} \int_{-1}^{u_f} \frac{du}{u^2 + \frac{4bu}{a - E_i} + 1}$$

avec,

$$t = \text{Arsin}\left(\frac{E - a}{2b}\right) \text{ et } t_f = \text{Arsin}\left(\frac{E_f - a}{2b}\right)$$

$$u = \tan(t/2) \text{ et } u_f = \tan(t_f/2)$$

Donc le remplissage en électrons est égal à

$$N(E_f) = -\frac{10}{\pi} \sum_{i=1}^{2n} c_i K_i$$

c) Energie de bande

$$E_b(E_f) = \int_{E_{\text{inf}}}^{E_f} E \times n(E) dE$$

Ceci implique la détermination des intégrales, T_i ,

$$T_i = \int_{E_{\text{inf}}}^{E_f} E \times \frac{\sqrt{4b^2 - (E - a)^2}}{E - E_i} dE = \int_{E_{\text{inf}}}^{E_f} (E - E_i) \times \frac{\sqrt{4b^2 - (E - a)^2}}{E - E_i} dE + E_i \times K_i$$

Et on obtient par un changement de variable,

$$T_i = 2b^2 [t_f + \pi/2] + b^2 \sin(2t_f) + E_i \times K_i$$

avec,

$$t_f = \text{Arsin}\left(\frac{E_f - a}{2b}\right)$$

Donc l'énergie de bande est égale à

$$E_b(E_f) = -\frac{10}{\pi} \sum_{i=1}^{2n} c_i T_i$$

B.4.2 Intégration en dehors du support] $a - 2b, a + 2b$ [

Tous les états isolés en dessous de l'énergie de Fermi E_f , au nombre de $P(E_f)$, contribuent au remplissage en électrons, $N(E_f)$, et à l'énergie de bande, $E_b(E_f)$.

a) Remplissage en électrons

$$N(E_f) = 10 \sum_{p=1}^{P(E_f)} \omega_p$$

b) Energie de bande

$$E_b(E_f) = \sum_{p=1}^{P(E_f)} E_p \omega_p$$

Annexe C

Prolongement de la densité d'états

Pour approximer le prolongement de la fraction continue à partir d'un certain étage n de récursion, nous utilisons la terminaison de type "racine carrée".

À partir de l'étage n les coefficients de la fraction continue supposée infinie sont posés égaux à des valeurs constantes (a, b) .

$$\text{Pour } i > n \begin{cases} a_i = a \\ b_i = b \end{cases}$$

Comme nous l'avons montré dans l'annexe B.3, l'amas infini, i.e., les coefficients (a, b) , déterminent la borne inférieure et la borne supérieure du support de la partie continue de la densité d'états locale,

$$E_{\text{inf}} = a - 2b$$

$$E_{\text{sup}} = a + 2b$$

Nous présentons l'approche de Beer-Pettifor qui, à l'aide d'un critère mathématique, fournit une règle systématique pour déterminer les coefficients asymptotiques a et b pour une fraction continue tronquée à n'importe quel étage n et qui converge vers la solution exacte quand le nombre d'étages tend vers l'infini. Mais nous montrerons que pour les bas étages la largeur de bande est sous-estimée. Sur une étude analytique d'une fraction continue tronquée après le premier étage de récursion (a_1, b_1) , nous détaillerons l'influence du prolongement sur la présence ou non d'états isolés et la forme de la densité d'états. Nous proposerons enfin un nouveau critère mathématique qui nous semble optimal pour approximer le prolongement des fractions continues tronquées à n'importe quel étage.

C.1 Règle de Beer-Pettifor

C'est une règle qui a le mérite d'être systématique et qui permet d'obtenir rapidement, à n'importe quel étage, une paire de coefficients asymptotiques (a, b) ([BP84]).

Le principe est d'imposer que les bords de bande, $E_{\text{inf}} = a - 2b$ et $E_{\text{sup}} = a + 2b$ soient des pôles de $G_n(E)$ (Eq. B.12) et respectivement le pôle minimum et le pôle maximum de $G_n(E)$:

$$S_n(a \pm 2b) - b_n^2 S_{n-1}(a \pm 2b) \times T(a \pm 2b) = 0 \quad (\text{C.1})$$

Or

$$T(a \pm 2b) = \pm \frac{1}{b}$$

La résolution de l'équation C.1 peut être interprétée comme une recherche des pôles de la fraction continue tronquée F_n centrée sur a avec $a_{n+1} = a$:

$$S_{n+1}^*(r) = r S_n^*(r) - 2b_n^2 S_{n-1}^*(r) = 0 \quad (\text{C.2})$$

avec $r = \pm 2b$.

Les racines de $S_{n+1}^*(r)$ sont réelles puisque celles de $S_{n+1}(E)$ le sont. Les $n + 1$ racines, $(r_1, r_2, \dots, r_{n+1})$ de $S_{n+1}^*(r)$ dépendent de la valeur de a . Nous faisons varier a pour que $\text{Sup}[r_1, r_2, \dots, r_{n+1}] = -\text{Inf}[r_1, r_2, \dots, r_{n+1}] = 2b$.

Avec cette règle nous nous assurons que tous les pôles de $G_n(E)$ sont dans l'intervalle $[a - 2b, a + 2b]$ avec en particulier $a - 2b$ et $a + 2b$ pôles de $G_n(E)$.

Donc le dénominateur $[S_n(z) - b_n^2 S_{n-1}(z) \times T(z)]$ n'a pas de racines à l'extérieur de $[a - 2b, a + 2b]$, et la densité d'états a seulement deux états isolés situés sur les bords de bande mais leur poids, ω_p est nul. En effet, si l'on se réfère à l'équation (C.2),

$$(a \pm 2b - a)b_n^2 S_{n-1} - 2b^2 S_n = 0,$$

donc d'après la définition de ω_p (Eq. B.26):

$$\omega_p(E_p = a \pm 2b) = 0.$$

Ainsi la densité d'états est une fonction continue sur le support $]a - 2b, a + 2b[$ et diverge aux deux bords de bande. On peut caractériser les singularités en bords de bande de la densité d'états par un développement limité aux deux bords:

$$n(E) \underset{E=a-2b}{\sim} K_1 \frac{1}{\sqrt{E - a + 2b}}$$

$$n(E) \underset{E=a+2b}{\sim} K_2 \frac{1}{\sqrt{E - a - 2b}}$$

Ces singularités de type "racine carrée" se transforment en singularités de type "Van Hove" pour le remplissage en électrons, $N(E)$, i.e., tangentes infinies de N pour $E_f = E_{\text{inf}}$ et

$E_f = E_{\text{sup}}$. Ces singularités disparaissent dans le calcul de l'énergie de bande mais sont toujours présentes dans la variation de certaines constantes élastiques en fonction de l'énergie de Fermi.

Nous représentons sur la figure C.1, la densité d'états obtenue à partir de la fraction continue moyenne de la structure CFC tronquée au troisième étage de récursion (sixième moment) et prolongée avec la règle de Beer-Pettifor.

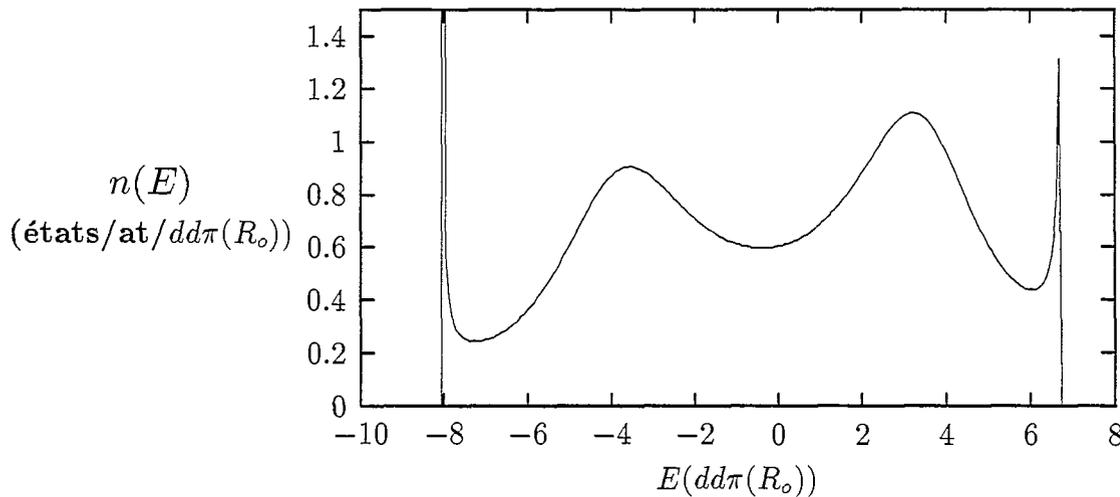


FIG. C.1 - Exemple de densité d'états de la structure CFC avec pour paramètres standards, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o)/dd\pi(R_o) = -2$ et $dd\delta(R_o) = 0$. La fraction continue moyenne a été développée jusqu'au sixième moment de la densité d'états, μ_6 , et prolongée avec la règle de Beer-Pettifor qui impose une divergence de la densité d'états aux deux extrémités du support.

Nous avons appliqué ce critère mathématique à une série de fractions continues tronquées à des étages consécutifs ($n = 1, \dots, 19$) pour une structure CFC avec des paramètres standard. La suite des coefficients asymptotiques ($a(n), b(n)$) fixe la largeur du support de la densité d'états, W , à chaque étage d'approximation n :

$$W(n) = 4b(n)$$

Or la largeur du support de bande associé à la fraction continue infinie exacte du système est définie par la valeur asymptotique de la suite (b_i) des coefficients de récursion :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 4b_n = W$$

Ainsi pour tester la règle de Beer-Pettifor, nous comparons les largeurs $W(n)$ avec la largeur de bande asymptotique désirée, W (Fig. C.2). Nous distinguons deux régimes :

- (i) un régime asymptotique où la largeur de bande Beer-Pettifor tend vers la largeur de bande asymptotique, W . Notons que pour des milieux en présence de défauts où les états "isolés" ont une signification physique, la solution de Beer-Pettifor ne tend pas vers le bon support de bande puisque son critère mathématique empêche la présence d'états "isolés".
- (ii) un régime aux bas étages de récursion ($n < 6$), pour lequel la largeur de bande de Beer-Pettifor est trop étroite par rapport à la valeur asymptotique désirée.

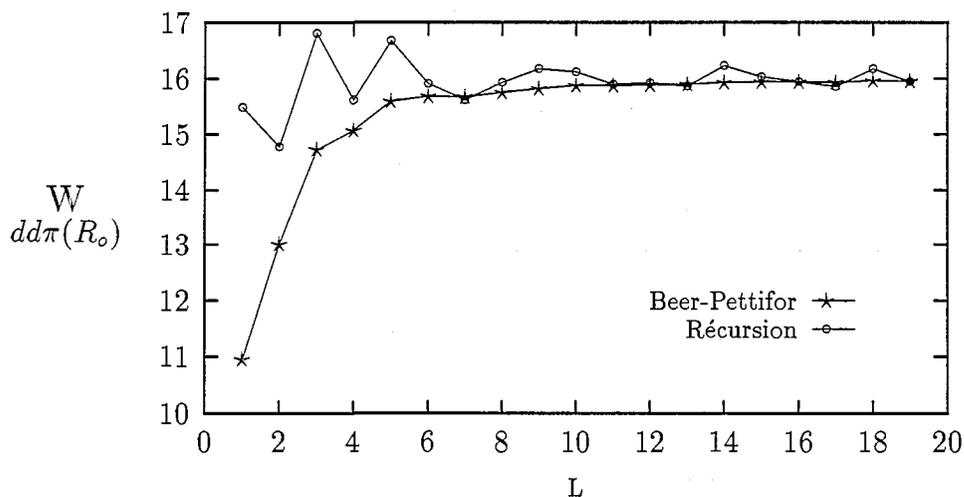


FIG. C.2 - Largeur de bande, W , de la densité d'états de la structure CFC pour des paramètres standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o)/dd\pi(R_o) = -2$ et $dd\delta(R_o) = 0$: comparaison de l'estimation de cette largeur obtenue avec la règle de Beer-Pettifor appliquée à chaque étage L , ($W = 4b(L)$) avec celle directement calculée avec le coefficient de récursion b_L de l'étage correspondant ($W = 4b_L$).

La sous-estimation de la largeur du support de bande aux bas étages de récursion est cruciale puisque l'enjeu est justement d'approximer avec le moins d'étages possible la fraction continue infinie réelle.

C.2 Etude au second moment

Nous étudions le cas d'une fraction continue prolongée après le premier étage de récursion. Pour simplifier, nous supposons que a_1 et a sont nuls.

La fraction continue est (Eq. B.12),

$$G_1(z) = \frac{R_0 - b_1^2 R_{-1} t^-(z)}{S_1 - b_1^2 S_0 t^-(z)} = \frac{1}{z - b_1^2 t^-(z)}$$

D'après le paragraphe (B.3), la densité d'états se décompose en deux parties,

- Quand $E \in]-2b, +2b[$

$$n(E) = \frac{10}{\pi} \frac{b_1^2}{D_1} \sqrt{4b^2 - E^2} \quad (\text{C.3})$$

- Quand $E \in \mathfrak{R} -]-2b, +2b[$

$$n(E) = 10 \times \sum_p \omega_p \delta(E_p) \quad (\text{C.4})$$

avec $E_p - b_1^2 t^-(E_p) = 0$.

Nous analysons l'influence du prolongement b sur l'allure de la densité d'états. Etudions les racines de D_1 en fonction de b ,

$$D_1(E) = E^2(2b^2 - 2b_1^2) + 2b_1^4$$

Les racines sont réelles pour $b \leq b_1$ et sont données par

$$E_1 = -\frac{b_1^2}{\sqrt{b_1^2 - b^2}} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{b_1^2}{\sqrt{b_1^2 - b^2}}$$

D'après les propriétés des racines de D_n (Annexe B.3), E_1 et E_2 sont localisées en dehors du support $]-2b, +2b[$.

Pour le cas où les racines E_1 et E_2 de D_1 sont réelles, i.e., pour $(b < b_1)$, trois types de situations se présentent :

- (i) $b = \frac{1}{\sqrt{2}} b_1$

On reconnait la solution Beer-Pettifor où les racines, E_1 et E_2 , coïncident avec les bords de bande,

$$E_1 = E_{\text{inf}} = -\sqrt{2}b_1 \quad \text{et} \quad E_2 = E_{\text{sup}} = \sqrt{2}b_1$$

Nous retrouvons les divergences en "racine carrée" aux deux bords du support de bande de la densité d'états :

$$n(E) = \frac{10}{\pi} \frac{\sqrt{2b_1^2 - E^2}}{[2b_1^2 - E^2]} = \frac{10}{\pi} \frac{1}{\sqrt{E^2 - 2b_1^2}}$$

La densité d'états divergente aux deux bords de bande est représentée sur la figure C.3.

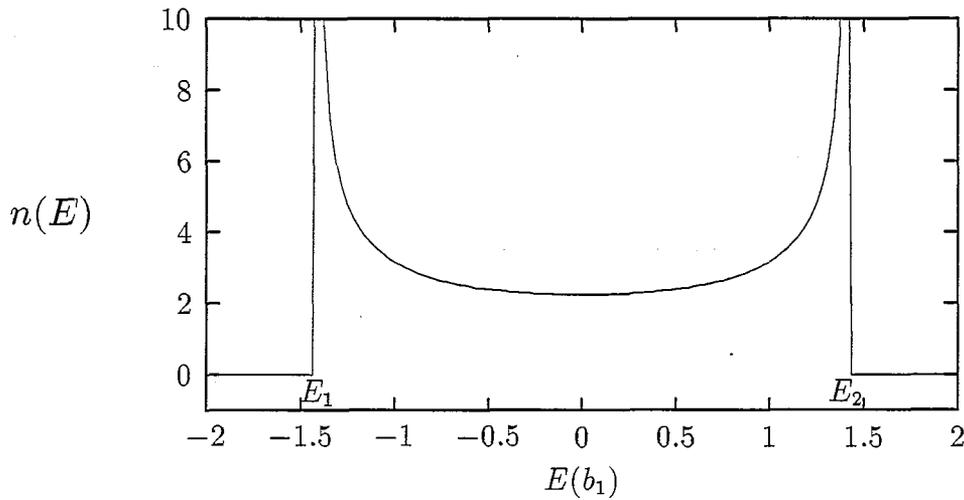


FIG. C.3 - Densité d'états prolongée au second moment avec la règle de Beer-Pettifor. La règle de Beer-Pettifor impose une divergence de la densité d'états aux deux extrémités de bande, $E_1 = -\sqrt{2}b_1$ et $E_2 = \sqrt{2}b_1$.

- (ii) $b > \frac{1}{\sqrt{2}}b_1$

Seul E_1 est un pôle de la fraction continue, $G_1(E)$, E_2 étant un artefact introduit par le calcul de la partie imaginaire de $G_1(E)$.

La densité d'états est égale à

- une distribution de Dirac située sur le pôle E_1 ,
- une fonction continue sur le support $[a - 2b, a + 2b]$

Un exemple de densité d'états, avec $b = \frac{\sqrt{3}}{2}b_1$ ($E_1 = -2b_1$ et $\omega_1 = -1$), est représentée sur la figure C.4.

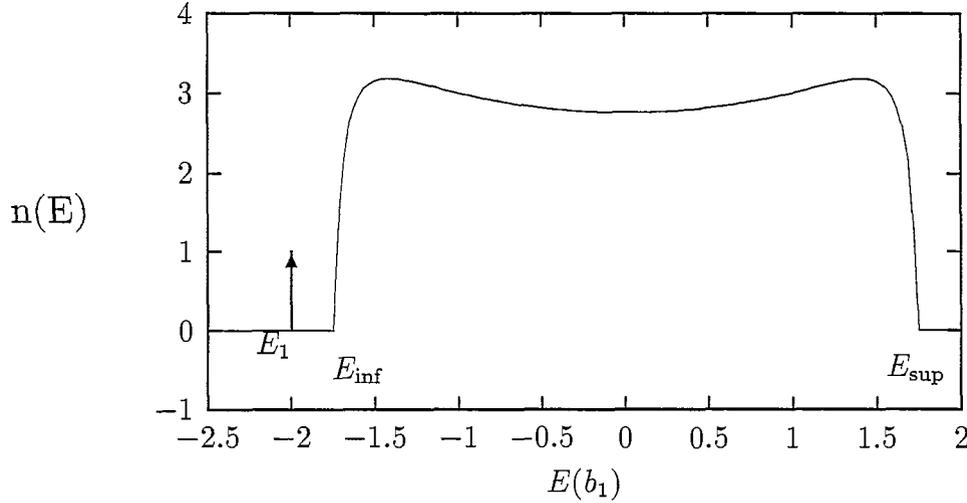


FIG. C.4 - Densité d'états prolongée au second moment avec $b = \sqrt{3}/2b_1$. Ce prolongement donne un état isolé, situé sur le pôle $E_1 = -2b_1$ et de poids $\omega_1 = -1$. Les bords de bande E_{inf} et E_{sup} sont respectivement égaux à $-\sqrt{3}b_1$ et $\sqrt{3}b_1$.

- (iii) $b < \frac{1}{\sqrt{2}}b_1$

A l'inverse du cas (ii), c'est cette fois E_2 qui correspond à un état isolé de la densité d'états.

Nous récapitulons l'étude des pôles de $G_1(E)$ sur le tableau (C.2). Nous remarquons que pour certaines valeurs du prolongement ($1/\sqrt{2}b_1 < b < b_1$), le poids de l'état isolé est négatif! Ceci est bien sûr en contradiction avec les propriétés analytiques de la densité d'états exacte.

Si maintenant nous élargissons le support de bande, i.e., $b \geq b_1$, les pôles de la fraction continue $G_1(E)$ sont complexes et la densité d'états n'a plus d'états isolés. Le cas particulier où $b = b_1$, correspond à la fraction continue infinie (a_i, b_i) , où les coefficients de récursion sont constants,

$$\begin{cases} a_i = 0 \\ b_i = b \end{cases}$$

La densité d'états est elliptique (Fig. C.5), et égale à

$$n(E) = \frac{10}{\pi} \times \frac{1}{2b_1^2} \sqrt{4b_1^2 - E^2}$$

Nous privilégions cette dernière approximation du prolongement qui ne sous-estime pas la largeur du support de bande et qui ne produit pas d'états "isolés" artificiels.

b	0	$1/\sqrt{2}b_1$	b_1
pôles de $G_1(E)$	$+b_1$ $-b_1$	E_2 E_{sup} E_{inf}	E_1
$\omega_b = \frac{b_1^2 - 2b^2}{2b_1^2 - 2b^2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\infty$

TAB. C.1 - Etude des pôles de la densité d'états en fonction de la largeur de bande choisie.

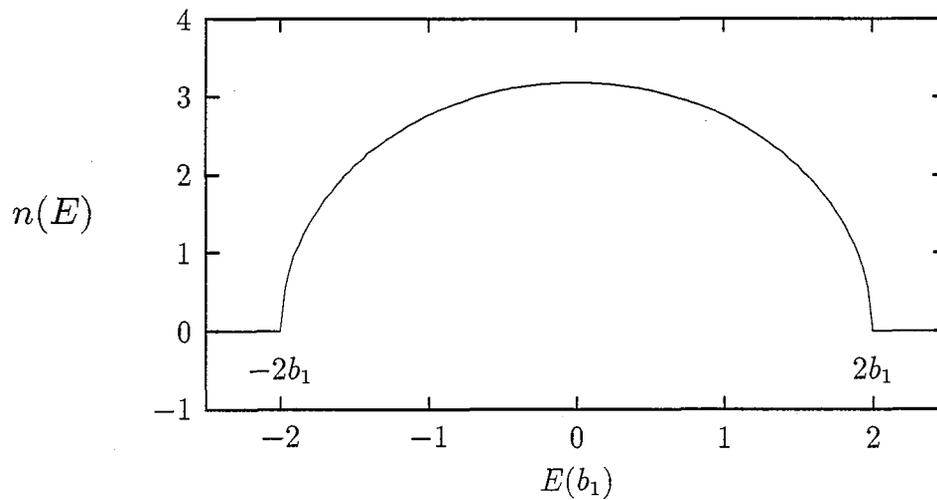


FIG. C.5 - Densité d'états prolongée au second moment avec $b = b_1$.

C.3 Proposition d'une nouvelle règle

C.3.1 Correction empirique de la règle de Beer-Pettifor

Une première solution empirique consiste à estimer grossièrement la variation des coefficients infinis, $b_{BP}(n)$, déterminés par la règle de Beer-Pettifor en fonction de l'étage de récursion n . Une représentation de la suite $(b_{BP}^2(n))$ en fonction de $1/n$ et non de n permet de dégager un comportement presque linéaire des coefficients $(b_{BP}^2(n))$ (Fig. C.6).

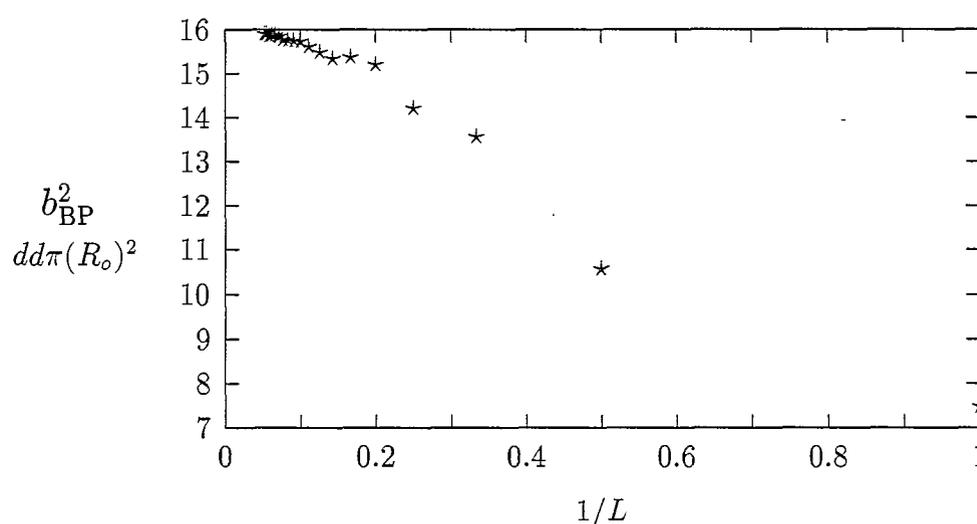


FIG. C.6 - Coefficients infinis b_{BP}^2 définis par la règle de Beer-Pettifor en fonction de l'inverse de l'étage de récursion, $1/L$, pour la structure CFC avec les paramètres standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$.

On pose alors,

$$b_{BP}^2(n) = A \left[1 + \frac{B}{n} \right] \quad (\text{C.5})$$

Pour déterminer les constantes A et B , il suffit d'observer que :

- (i) quand le nombre d'étages tend vers l'infini, le support de bande obtenu par la règle de Beer-Pettifor est égal au support de bande du système, $W = 4b_\infty$,

$$b_{BP}^2 \rightarrow b_\infty^2 \Rightarrow A = b_\infty^2$$

- (ii) Au premier étage de récursion, nous estimons que le coefficients de Beer-Pettifor, $b_{BP}^2(1)$ est environ deux fois plus petit que la valeur asymptotique, b_∞^2 . Cette approxi-

mation est fondée sur le cas de la fraction continue uniforme où la relation est exacte (Chap. C.2).

$$b_{BP}^2(1) = \frac{1}{2}b_\infty^2 \Rightarrow B = \frac{-1}{2}$$

Nous désirons, à chaque étage n , corriger la valeur du coefficient infini, $b_{BP}^2(n)$, obtenue par la règle de Beer-Pettifor, pour approcher la valeur asymptotique, b_∞^2 :

$$b_{\text{cor}}^2(n) = C \times b_{BP}^2(n) = b_\infty^2 \Rightarrow C = \frac{1}{1 - 1/(2n)} \quad (\text{C.6})$$

Ainsi nous définissons un nouveau couple de coefficients infinis (a_{BP}, b_{cor}) qui ne sous-estime plus la largeur de bande aux bas étages de récursion et tend toujours vers la valeur asymptotique aux grands étages.

Sur la figure C.7 sont représentées les largeurs de bande calculées avec la règle de Beer-Pettifor et les largeurs de bande déduites de la correction empirique appliquée sur les coefficients de Beer-Pettifor en fonction du nombre d'étages de récursion de la fraction tronquée. Ce critère empirique nous a permis d'améliorer l'estimation de la largeur du support de bande des fractions tronquées aux bas étages, mais l'augmentation de b à partir de Beer-Pettifor a provoqué l'apparition d'états isolés. Or ces états isolés n'ont aucune justification physique pour un système homogène infini et disparaissent d'ailleurs quand le nombre d'étages tend vers l'infini.

C.3.2 Nouvelle règle

Nous proposons une méthode qui satisfait les deux conditions suivantes :

- (i) Un support de bande proche du support de bande réel, défini par la valeur asymptotique des coefficients de récursion, pour tous les étages de récursion.
- (ii) Absence d'états isolés en dehors du support de bande.

Pour définir un nouveau critère d'obtention des coefficients infinis de la fraction continue prolongée, nous nous inspirons des déductions du modèle au second moment traité dans le chapitre C.2.

Pour une fraction continue tronquée à l'étage n , nous augmentons progressivement la valeur du coefficient infini, $b(n)$, jusqu'à ce que le dénominateur, D_n , de la densité d'états n'ait que des racines complexes conjuguées. Par conséquent, $G_n(E)$ n'a plus de pôles à l'extérieur du support de bande $[a(n) - 2b(n), a(n) + 2b(n)]$, donc plus d'états isolés en dehors de la bande. Pour ne pas avoir d'états isolés en dehors de la bande il suffit d'imposer que $G_n(E)$

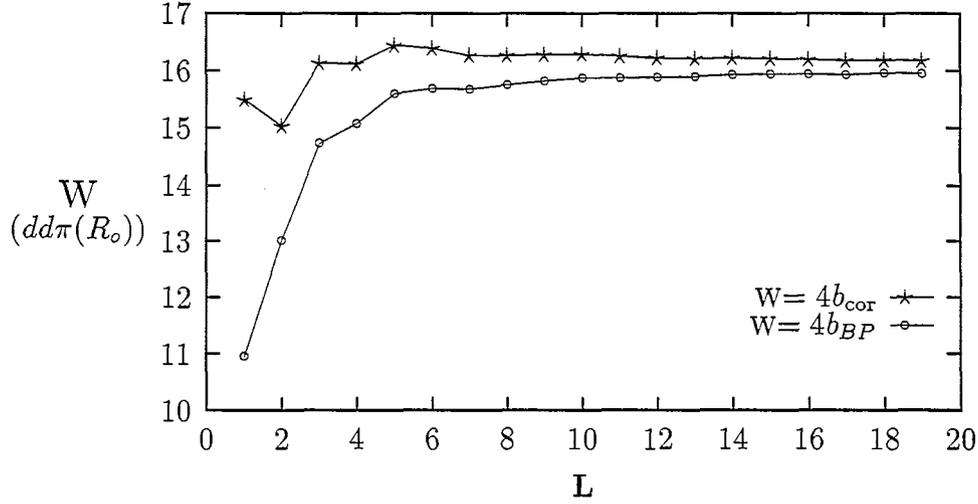


FIG. C.7 - Comparaison des largeurs de bande définies par la règle de Beer-Pettifor et par la règle empirique pour la structure CFC avec les paramètres standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$

n'ait pas de pôles réels, i. e., que $S_n(E) - b_n^2 S_{n-1}(E)t^-(E)$ n'ait pas de racines. Mais pour des raisons encore inexpliquées, ce critère donne des résultats décevants sur les constantes élastiques. C'est pourquoi nous proposons une condition plus forte qui est que D_n n'ait aucune racine réelle.

Pour définir un critère de détermination du coefficient infini $a(n)$ nous étudions le cas où le dénominateur, D_n est de degré impair et égal à $2n - 1$. Ce cas se présente quand nous développons de façon exacte la densité d'états jusqu'au moment d'ordre impair $2n - 1$. L'expression de D_n est déduite de l'équation B.18 en posant $b_n = b$.

$$D_n(z) = 2b^2 \left[S_n^2(z) - S_{n-1}(z)S_n(z)(z - a) + b^2 S_{n-1}^2(z) \right]$$

La puissance la plus élevée du polynôme est égale à $2n - 1$ et le coefficient associé est égal à $2b^2(a - a_n)$.

Une condition nécessaire pour que le polynôme D_n n'ait pas de racines réelles est d'avoir un degré pair. Pour satisfaire cette condition nous posons :

$$a = a_n$$

Pour le cas d'un développement exact de la densité d'états jusqu'à un moment pair, μ_{2n} , nous posons de même $a = a_n$.

Nous présentons sur la figure C.8 la largeur $W(n) = 4b(n)$ définie par ce nouveau critère pour le cas d'une densité d'états développée jusqu'à des moments pairs.

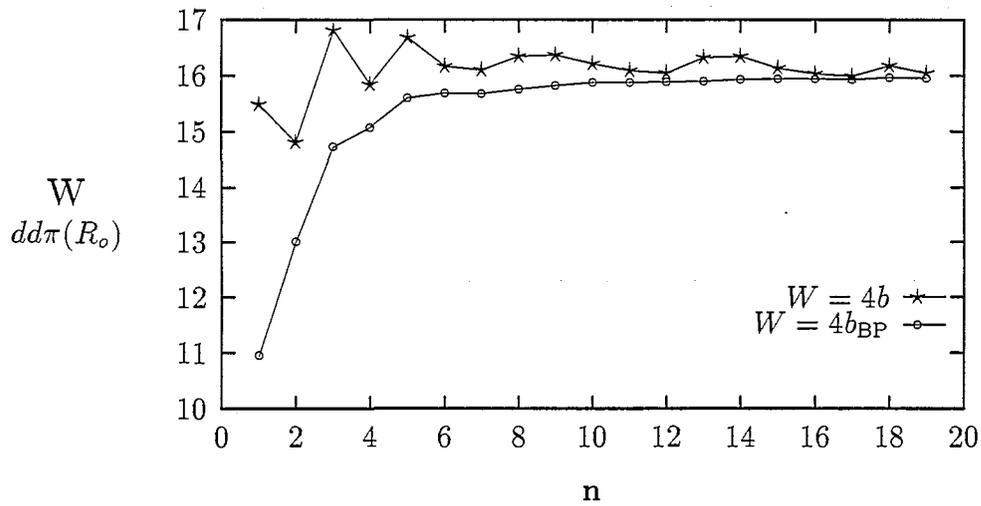


FIG. C.8 - Comparaison des largeurs de bande définies par la règle de Beer-Pettifor et par la nouvelle règle pour la structure CFC avec les paramètres standards.

Annexe D

Complexité algorithmique de la méthode de récursion

D.1 Comportement asymptotique (théorie)

A chaque étage de récursion n , on détermine le vecteur $|n\rangle$ de la base tridiagonale et les coefficients (a_n, b_{n-1}) . Les seules orbitales atomiques qui interviennent au cours du calcul sont celles qui sont contenues dans l'amas de récursion développé à l'étage n puisque la projection du vecteur $|n\rangle$ sur la base des orbitales atomiques $|i, \lambda\rangle$ est nulle en dehors de l'amas de récursion.

- Taille d'un amas de récursion

Pour une structure cristallographique donnée, nous pouvons exprimer de façon exacte le nombre d'atomes contenus dans l'amas de récursion à l'étage n en fonction de n . Le nombre d'atomes est une fonction polynomiale de degré 3 de l'étage de récursion n (cf [Tur84] pour HC, CFC et CC aux premiers voisins).

Le comportement asymptotique du nombre d'atomes N_{at} contenus dans l'amas de récursion à l'étage n varie en n^3 :

$$N_{\text{at}} \propto n^3.$$

- Nombre d'opérations

La détermination des coefficients de récursion associés à l'étage n de récursion met en jeu des produits scalaires sommés sur toutes les orbitales de l'amas. Le nombre d'opérations est donc proportionnel au nombre d'atomes, N_{at} , contenus dans l'amas :

$$n_{\text{op}} \propto N_{\text{at}} \propto n^3$$

Pour atteindre l'étage n de récursion, il faut calculer tous les coefficients de récursion des étages précédents. Le nombre d'opérations total est donc :

$$N_{\text{op}}(n) \propto \sum_{l=1}^n l^3 \quad (\text{D.1})$$

Or cette somme est égale à :

$$\sum_{l=1}^n l^3 = \left[\frac{n(n+1)}{2} \right]^2$$

Donc, le temps de calcul, dans la limite asymptotique des étages infinis, est proportionnel au nombre d'étages de récursion à la puissance 4.

D.2 Approche numérique

Nous avons donné ci-dessus la loi asymptotique du temps de calcul en fonction du nombre d'étages de récursion. Nous estimons ci-dessous la dépendance réelle du temps de calcul pour les étages de récursion utilisés en pratique. Une représentation de type log-log a été adoptée, celle-ci met en évidence la valeur de la puissance p :

$$\ln(\text{tok}) = A + p \ln(n)$$

Tout d'abord nous retrouvons bien la variation cubique du nombre d'atomes contenus dans l'amas en fonction de l'étage de récursion (Fig. D.1) : la pente des deux droites est environ égal à 3. L'augmentation du coût des opérations est presque identique pour les 2 modèles CFC avec interactions premiers voisins et CFC avec interactions premiers et seconds voisins. La pente de ces deux courbes est environ égale à 3.5. L'augmentation du temps de calcul en fonction du nombre d'étages de récursion est légèrement inférieure à celle qui est prévue analytiquement. Cette différence est due au fait que l'estimation numérique du temps de calcul effectuée aux bas étages de récursion n'a pas encore atteint le régime asymptotique décrit par le modèle analytique.

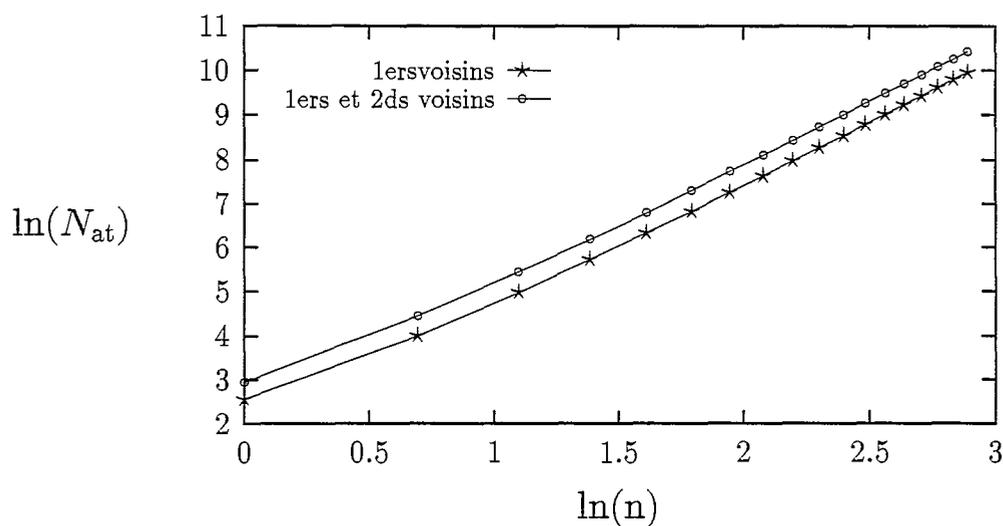


FIG. D.1 - Représentation du logarithme du nombre d'atome dans l'amas en fonction du logarithme du nombre d'étages de récursion, pour un modèle CFC ne considérant que les interactions premiers voisins et pour un modèle CFC considérant les interactions premiers et seconds voisins.

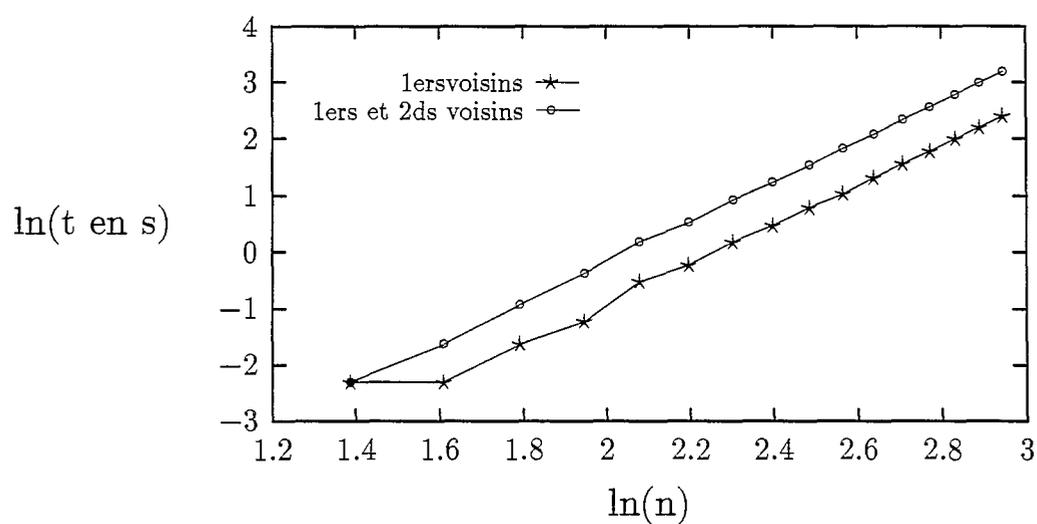


FIG. D.2 - Représentation du logarithme du temps de calcul des coefficients de récursion associés à une orbitale en fonction du logarithme du nombre d'étages de récursion, pour un modèle CFC ne considérant que les interactions premiers voisins et pour un modèle CFC considérant les interactions premiers et seconds voisins.

Annexe E

Neutralité locale

E.1 Ensembles thermodynamiques

Nous présentons le développement en perturbation de l'énergie totale dans l'ensemble grand canonique et dans l'ensemble canonique. Les deux représentations sont équivalentes pour un développement en perturbation au premier ordre de l'énergie totale. En effet, la variation au premier ordre de l'énergie libre F_e à nombre d'électrons total N^o constant est égale à la variation du grand potentiel Ω_e à potentiel chimique électronique μ_e constant [Duc91]:

$$\delta F_e |_{N^o, T} = \delta \Omega_e |_{\mu_e, T} \quad (\text{E.1})$$

Un système initialement homogène peut, à cause de la perturbation, devenir inhomogène. Par exemple, le déplacement d'un atome ou l'introduction d'une lacune brisent la symétrie de translation et les atomes ne sont plus équivalents. Par conséquent, des transferts de charges ont lieu entre les atomes.

Nous présentons dans un premier paragraphe comment ces transferts de charges peuvent être traités de façon autocohérente dans l'ensemble canonique [AL76b]. Nous rappelons dans un second paragraphe que l'ensemble thermodynamique grand canonique permet d'évaluer la variation au premier ordre de l'énergie totale sans se soucier des transferts de charges [Duc91].

Pour traiter l'ensemble des électrons, on utilisera donc deux ensembles thermodynamiques :

- l'ensemble canonique, i. e. à température T et à nombre d'électrons total N^o fixé.
- l'ensemble grand canonique, i. e. à température T et à potentiel chimique électronique μ_e constant.

E.1.1 Ensemble canonique

Une perturbation localisée rend le système inhomogène. Les densités d'états locales ne sont plus toutes égales. Cependant, le niveau de Fermi fixé par le volume n'est pas modifié [Fri58]. Le nombre d'électrons varie donc d'un atome à l'autre. Nous aboutissons alors au paradoxe de ne pas pouvoir conserver le nombre d'électrons total constant dans le cadre d'une description canonique.

Cependant nous avons oublié dans ce premier raisonnement la réaction du système à la perturbation. En effet certains atomes ne sont plus neutres et provoquent un champ coulombien. Ce champ coulombien modifie l'hamiltonien. Un calcul autocohérent permettrait de déterminer les densités d'états locales correctes et d'avoir un nombre d'électrons total constant. Mais il est très difficile de calculer exactement les potentiels de Coulomb connaissant la distribution de charges.

Nous utilisons la méthode approximée proposée par Allan et Lanoo pour traiter l'autocohérence de l'hamiltonien [AL76b]: nous imposons un écrantage total de la charge en conservant la neutralité de chacun des atomes. Cette condition de neutralité locale permet de conserver le bon nombre d'électrons total. Les niveaux atomiques effectifs des électrons ε_i sont ajustés pour satisfaire la condition de neutralité locale. Nous supposons que le décalage des niveaux atomiques est le même pour toutes les orbitales. L'hypothèse de l'écrantage total de la charge permet d'estimer le potentiel coulombien représentant les interactions électrons-électrons, qui est dans ce cas égal à la variation des niveaux atomiques effectifs.

L'énergie totale n'est pas simplement égale à la somme des énergies à un électron. En effet, il faut pouvoir tenir compte des interactions électrons-électrons. L'approximation autocohérente de Hartree permet de traiter ces interactions en retranchant les interactions coulombiennes qui sinon seraient comptabilisées deux fois. Dans le cristal parfait, ce terme de double comptage est implicitement contenu dans la partie répulsive.

Ce terme de Hartree s'exprime en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r}_i)$ et le potentiel d'un électron $V(\vec{r}_i)$ situé à la position \vec{r}_i :

$$-\frac{1}{2} \sum_i \int \rho(\vec{r}_i) V(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{E.2})$$

Pour calculer la variation de l'énergie totale nous devons appliquer l'approximation de Hartree au cristal non perturbé et au cristal perturbé. Nous donnons la variation de la partie bande de l'énergie interne en tenant compte du double comptage des interactions électrons-électrons:

$$\Delta E_{\text{tot}}^b = \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} E(n^o + \Delta n_{i,\Delta\varepsilon_i})(E) dE - \frac{1}{2} \sum_i \int (\rho^o(\vec{r}_i) + \Delta\rho(\vec{r}_i))(V_o(\vec{r}_i) + \Delta V(\vec{r}_i)) d\vec{r}_i - \left[\sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} E n^o(E) - \frac{1}{2} \sum_i \int \rho^o(\vec{r}_i) V_o(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right] \quad (\text{E.3})$$

Les termes de double comptage se combinent pour donner :

$$- \frac{1}{2} \sum_i \int [\rho^o(\vec{r}_i) \Delta V(\vec{r}_i) + \Delta\rho(\vec{r}_i) V_o(\vec{r}_i) + \Delta\rho^o(\vec{r}_i) \Delta V(\vec{r}_i)] d\vec{r}_i \quad (\text{E.4})$$

Comme les deux premiers termes sont égaux, on obtient finalement pour la différence d'énergie (cf [AL76b]) :

$$\Delta E_{\text{tot}}^b = \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} E(n^o + \Delta n_{i,\Delta\varepsilon_i})(E) dE - \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} E n^o(E) - \sum_i N^o \Delta\varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \Delta N_i \Delta\varepsilon_i \quad (\text{E.5})$$

Or le potentiel $\Delta\varepsilon_i$ a été ajusté pour annuler ΔN_i , on a donc pour la différence d'énergie :

$$\Delta E_{\text{tot}}^b = \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} E(n^o + \Delta n_{i,\Delta\varepsilon_i})(E) dE - \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} E n^o(E) - \sum_i N^o \Delta\varepsilon_i \quad (\text{E.6})$$

E.1.2 Ensemble grand canonique

Dans l'ensemble grand canonique, nous introduisons le grand potentiel :

$$\Omega_e = E_{\text{tot}}^b - T S_e - \mu_e N^o \quad (\text{E.7})$$

où S_e est l'entropie électronique, E_{tot}^b la contribution électronique à l'énergie interne, μ_e le potentiel chimique et N^o le nombre total d'électrons.

A $T = 0\text{K}$, le potentiel chimique μ_e est égal au niveau de Fermi et le grand potentiel s'écrit :

$$\Omega_e = E_{\text{tot}}^b - E_f^o N^o \quad (\text{E.8})$$

L'énergie de bande totale E_{tot}^b est égale à :

$$E_{\text{tot}}^b = \int_{-\infty}^{E_f^o} E n(E) dE - \varepsilon_{\text{at}} N^o \quad (\text{E.9})$$

où ε_{at} est posé égal au niveau atomique de l'atome isolé et N^o est le nombre d'électrons d de l'atome isolé.

Donc le grand potentiel s'écrit :

$$\begin{aligned}
\Omega_e &= \int_{-\infty}^{E_f^o} E n(E) dE - \varepsilon_{\text{at}} N^o - E_f^o N(E) \\
&= \int_{-\infty}^{E_f^o} (E - E_f^o) n(E) dE - \varepsilon_{\text{at}} N^o
\end{aligned} \tag{E.10}$$

La variation de ce grand potentiel au premier ordre est donné par :

$$\delta\Omega_e = \int_{-\infty}^{E_f^o} (E - E_f^o) \delta n(E) dE \tag{E.11}$$

E.2 Conclusion

Au premier ordre les deux approches grand canonique et canonique sont équivalentes et la variation de l'énergie totale est égale à :

$$\delta F_e = \delta\Omega_e = \int_{-\infty}^{E_f^o} (E - E_f^o) \delta n(E) dE \tag{E.12}$$

Ainsi même si l'ensemble considéré pour les électrons est l'ensemble canonique, on peut utiliser l'expression grand-canonique pour évaluer la variation au premier ordre de l'énergie libre et ne pas se soucier des transferts de charge.

Quand les densités d'états locales des atomes proches du défaut sont fortement perturbées, une approximation du premier ordre de la variation du terme électronique de l'énergie totale ne suffit pas. Dans l'ensemble canonique des électrons, la variation de la partie bande de l'énergie libre est égale à :

$$\Delta F_e = \sum_i \int_{-\infty}^{E_f^o} (E - \varepsilon_i) \Delta n_{i, \Delta \varepsilon_i}(E) dE \tag{E.13}$$

où le niveau effectif ε_i est ajusté pour garantir la neutralité locale.

Annexe F

Problème du calcul des forces en perturbation

La force agissant sur un atome i est égale à la dérivée de l'énergie totale par rapport aux coordonnées de l'atome :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E_{\text{tot}} \quad (\text{F.1})$$

Dans l'ensemble canonique des électrons, la variation au premier ordre de l'énergie libre est donnée par (cf Eq. E.12) :

$$\delta F_e = \int_{-\infty}^{E_f^0} (E - E_f^0) \delta n(E) dE \quad (\text{F.2})$$

avec $\delta n(E)$ qui est calculé pour une variation des niveaux atomiques effectifs $\delta \varepsilon_i$ nulle.

F.1 Formalisme des fonctions de Green

Pour évaluer la variation au premier ordre de l'énergie libre en fonction de la perturbation de l'hamiltonien, nous introduisons le formalisme des fonctions de Green.

Par une intégration par partie nous pouvons exprimer δF_e en fonction de $\delta N(E)$:

$$\delta F_e = \int_{-\infty}^{E_f^0} \delta N(E) dE \quad (\text{F.3})$$

Nous exprimons le remplissage en électrons $N(E)$ en fonction de la fonction de Green G :

$$N(E) = \int_{-\infty}^E n(\varepsilon) d\varepsilon = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \text{Tr} \text{Log} G(E + i\mu) \quad (\text{F.4})$$

Quand l'hamiltonien H^o du cristal parfait subit une perturbation V , le nouvel hamiltonien H s'écrit :

$$H = H^o + V \quad (\text{F.5})$$

Pour exprimer la variation au premier ordre de la fonction de Green par rapport à la perturbation V , nous introduisons le développement de Dyson au premier ordre :

$$G \simeq G^o + G^o V G^o \quad (\text{F.6})$$

Le remplissage en électrons $N(E)$ s'exprime en fonction de la perturbation V et de la fonction de Green du cristal parfait G^o :

$$N(E) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \text{Tr} [\text{Log} G^o(E + i\mu) + \text{Log}(I + V G^o)(E + i\mu)] \quad (\text{F.7})$$

Donc,

$$\delta N(E) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \text{Tr} [V G^o](E + i\mu) \quad (\text{F.8})$$

On peut alors évaluer la variation au premier ordre de la partie bande de l'énergie libre :

$$\delta F_e |_{\mu_e, T} = - \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f^o} \text{Tr} [V G^o](E + i\mu) dE \quad (\text{F.9})$$

• “Ordre de liaison”

On définit la matrice de “l'ordre de liaison” par [Hei80] :

$$P(E_f^o) = - \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f^o} G^o(E + i\mu) dE \quad (\text{F.10})$$

On exprime la variation de l'énergie libre en fonction de “l'ordre de liaison” :

$$\delta F_e |_{N^o, T} = \sum_{i, \alpha} \sum_{j \neq i, \beta} P_{\alpha\beta}(i, j) V_{i\alpha, j\beta} \quad (\text{F.11})$$

Notons que la variation des termes diagonaux de l'hamiltonien $\delta \varepsilon_i$ est nulle d'après la définition adoptée pour évaluer la variation au premier ordre de l'énergie libre. En revanche, les termes diagonaux de l'hamiltonien impliqués dans le calcul de “l'ordre de liaison” peuvent être non nuls.

F.2 Calcul de la force

Dans le cas particulier du calcul des forces, les déplacements des atomes sont à l'origine des perturbations. Si l'axe Oz du repère (O, x, y, z) est parallèle à la droite qui passe par l'atome i et l'atome j alors $(\beta_{i,j})_{\alpha, \beta}$ est une matrice diagonale dans la base $\{|i, \lambda\rangle, \lambda = 1, 5\}$:

$$\beta_{i,j} = \begin{pmatrix} dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{pmatrix} \quad (\text{F.12})$$

En revanche la dérivée de cette matrice $\vec{\nabla}_i H_{i\alpha,j\beta}$ par rapport aux coordonnées de l'atome i peut ne pas être diagonale.

Pour exprimer la contribution électronique à la force qui agit sur l'atome k , nous évaluons la dérivée de l'énergie libre par rapport aux coordonnées de l'atome k .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta F_e}{\delta r_k} \right)_{\mu e, T} &= \sum_{\alpha} \sum_{j,\beta} P_{\alpha\beta}(k, j) \vec{\nabla}_k \beta_{k\alpha,j\beta} + \sum_{i,\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(i, k) \vec{\nabla}_k \beta_{i\alpha,k\beta} \\ &= 2 \sum_{\alpha} \sum_{j,\beta} P_{\alpha\beta}(k, j) \vec{\nabla}_k \beta_{k\alpha,j\beta} \end{aligned} \quad (\text{F.13})$$

Nous donnons l'écriture générale de la force :

$$\begin{aligned} \vec{F}_i^b &= 2 \sum_j \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta}(i, j) (-\vec{\nabla}_i H_{i\alpha,j\beta}) \\ &= \sum_j \vec{F}_{i,j}^b \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

• Calcul de "l'ordre de liaison"

D'après la relation (F.10), "l'ordre de liaison" $P_{\alpha\beta}(i, j)$ pour $i \neq j$ s'exprime en fonction des termes non-diagonaux de la fonction de Green :

$$P_{\alpha\beta}(i, j)(E_f^o) = - \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f^o} G_{i\alpha,j\beta}^o(E + i\mu) dE \quad (\text{F.15})$$

La fonction de Green non diagonale $G_{i\alpha,j\beta}$ est égale à la différence de deux fonctions de Green diagonales :

$$G_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{2} (G_{i\alpha+j\beta, i\alpha+j\beta} - G_{i\alpha-j\beta, i\alpha-j\beta}). \quad (\text{F.16})$$

La condition de neutralité locale n'intervient que dans le calcul de "l'ordre de liaison" donc des fonctions de Green non diagonales où les niveaux atomiques effectifs doivent être ajustés pour assurer la neutralité locale.

"L'ordre de liaison" s'écrit également en fonction des coordonnées des fonctions propres de l'hamiltonien H dans la base des orbitales atomiques $|i, \lambda\rangle$:

$$\psi_n = \sum_{i,\lambda} a_{i\lambda}(n) |i, \lambda\rangle, \quad (\text{F.17})$$

Alors,

$$P_{\alpha\beta}(i, j) = \frac{1}{2} \sum_{\text{nocc.}} (a_{i\alpha}^*(n) a_{j\beta}(n) + a_{i\alpha}(n) a_{j\beta}^*(n)) \quad (\text{F.18})$$

La méthode de diagonalisation de l'hamiltonien donne directement les coordonnées des fonctions d'ondes propres. Par conséquent le calcul de "l'ordre de liaison" ne pose aucune difficulté dans le cadre de cette méthode.

L'expression de la force utilisant les fonctions de Green est très intéressante puisqu'elle exploite l'aspect local de l'approximation des Liaisons Fortes. La force sur l'atome i peut être décomposée en une somme de contributions, $F_{i,j}^{\vec{b}}$, des atomes j en interaction avec l'atome i . Cette somme est limitée par la portée des intégrales de sauts. Cependant la configuration des autres atomes intervient dans le calcul de "l'ordre de liaison" qui, dans le cadre de la méthode de récursion, a une portée fixée par l'amas de récursion.

Cette définition de la force est très prometteuse pour les méthodes de calcul de force à partir de la structure électronique dans l'espace réel. Mais les difficultés théoriques rencontrées ont limité son application [PS88, OFPS87]. Les difficultés de mise en œuvre du calcul des forces avec la méthode de récursion proviennent de l'approximation de la fraction continue par un prolongement infini constant :

- Ce prolongement introduit des brisures de symétrie et "l'ordre de liaison", $P_{\alpha\beta}(i, j)$, calculé avec la méthode de récursion dépend de la base choisie. La méthode de récursion matricielle proposée par Inoue et Ohta [IO87] permet de conserver les bonnes propriétés de symétrie de rotation.
- L'incohérence introduite par le prolongement entre le calcul des forces et le calcul de l'énergie demeure la principale difficulté à surmonter. En effet, la fonction de Green est définie par :

$$G(z) = (zI - H)^{-1}, \quad (\text{F.19})$$

donc,

$$zG = I + HG, \quad (\text{F.20})$$

en particulier

$$zG_{i\alpha,i\alpha}(z) = 1 + \sum_{j,\beta} H_{i\alpha,j\beta} G_{i\alpha,j\beta}(z). \quad (\text{F.21})$$

Or la relation (F.21) entre la fonction de Green diagonale et les fonctions de Green non-diagonales n'est plus vérifiée quand les fonctions de Green sont approximées séparément par un prolongement. Quand cette relation n'est plus vérifiée, le minimum de l'énergie ne correspond plus à une force nulle [Aok93].

Aoki et Pettifor, au lieu de calculer directement "l'ordre de liaison", ont déduit de l'expression de "l'ordre de liaison", un développement de l'énergie de liaison en fonction de la position des atomes qui constituent l'environnement local de la liaison [AP93]. En effet d'après l'équation (F.21), la contribution à l'énergie de cohésion de l'atome i peut être décomposée en somme d'énergies de liaison entre l'atome i et ses voisins j :

$$E_{\text{lien}}(i\alpha, j\beta) = 2H_{i\alpha,j\beta} P_{\alpha\beta}(i, j) \quad (\text{F.22})$$

Ils ont démontré que "l'ordre de liaison" peut être développé de façon exacte en une série de termes qui représentent des "chemins d'interaction" entre atomes de plus en plus longs [AP93]. Récemment, Aoki [Aok93] a élaboré un formalisme très sophistiqué pour garantir au développement de "l'ordre de liaison" tronqué à n'importe quel étage, la bonne symétrie de rotation, l'égalité stricte entre les fonctions de Green diagonales et non diagonales et une bonne convergence du calcul de l'énergie de lien et de "l'ordre de liaison" (sixième moment pour la structure CFC). Le formalisme existe donc depuis peu, il ne reste plus qu'à l'assimiler et à l'appliquer !

Bibliographie

- [ADP⁺78] J. Ashkenazi, M. Dacarogna, M. Peter, M. Talmor, E. Walker, and S. Steinemann. *Phys. Rev. B*, **18**:4120, 1978.
- [ADS84] G. Allan, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard. *Solid State Commun.*, **50**:401, 1984.
- [AFV88] G. J. Ackland, M. W. Finnis, and V. Vitek. *J. Phys. F*, **18**:L153, 1988.
- [AJ77] O. K. Andersen and O. Jepsen. *Physica B+C*, **91B**:317, 1977.
- [AJ84] O.K. Andersen and O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.*, **27**:2571, 1984.
- [AJG85] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzl. Proceedings of the International School of Physics *Enrico Fermi* course 89. In F. Basani, F. Fumi, and M. Tosi, editors, Highlights of Condensed Matter Theory, page 59. North-Holland, Amsterdam, 1985.
- [AL76a] G. Allan and M. Lannoo. *J. Phys. Chem. Solids*, **37**:699, 1976.
- [AL76b] G. Allan and M. Lannoo. *Phys. Stat. sol.*, **74**:409, 1976.
- [AM76] Neil W. Ashcroft and M. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing International Edition, Philadelphia, 1976.
- [And75] O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **12**:3060, 1975.
- [Aok93] M. Aoki. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:3842, 1993.
- [Aok94] M. Aoki. *Communication personnelle*, 1994.
- [AP93] M. Aoki and D. G. Pettifor. In P. M. Oppeneer and J. Kübler, editors, Physics of Transition Metals, page 299. World Scientific, Singapore, 1993.
- [AS67] H. I. Aaronson and P. G. Shewmon. *Acta Metall.*, **15**:385, 1967.

- [Bai24] I. C. Bain. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **70**:25, 1924.
- [BFE+94] U. Breier, W. Frank, C. Elsässer, M. Fähnle, and A. Seeger. *Communication privée*, 1994.
- [BH54] M. Born and K. Huang. In *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Univ. Press, London, 1954.
- [BLCL69] S. Barisic, J. Labbé, and F. Cyrot-Lackman. *J. Phys. (Paris)*, **30**:955, 1969.
- [Blo28] F. Bloch. *Z. Phys.*, **59**:208, 1928.
- [BNW89] M. I. Baskes, J. S. Nelson, and A. F. Wright. *Phys. Rev. B*, **40**:6085, 1989.
- [BP84] N. Beer and D. G. Pettifor. Nato asi. In P. Phariseau and W. M. Temmerman, editors, *The Electronic Structure of Complex Systems*, page 769. Plenum, New York, 1984. Series B Vol. 113.
- [BPEF91] T. Beuerle, R. Pawellek, C. Elsässer, and M. Fähnle. *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**:1957, 1991.
- [BSW+81] P. Bujard, R. Sanjines, E. Walker, J. Ashkenazi, and M. Peter. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **11**:775, 1981.
- [Bur34] W. G. Burgers. *Physica*, **1**:561, 1934.
- [BYWM92] R. Benedek, L. H. Yang, C. Woodward, and B. I. Min. *Phys. Rev. B*, **45**:2607, 1992.
- [Car91] A. E. Carlsson. *Phys. Rev. B*, **44**:6590, 1991.
- [CGN+82] C. S. G. Cousins, L. Gerward, K. Nielsen, J. S. Olsen, B. Selsmark, B. J. Sheldon, and G. E. Webster. *J. Phys. C*, **15**:L651, 1982.
- [Cou78a] C. S. G. Cousins. *J. Phys. C*, **11**:4867, 1978.
- [Cou78b] C. S. G. Cousins. *J. Phys. C*, **11**:4881, 1978.
- [Cou82] C. S. G. Cousins. *J. Phys. C*, **15**:1857, 1982.
- [Cow76] R. A. Cowley. *Phys. Rev. B*, **13**:4877, 1976.
- [CP88] R. Car and M. Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **60**:204, 1988.
- [CR93] F. Cleri and V. Rosato. *Phys. Rev. B*, **48**:22, 1993.

- [CWSW94] P. J. Craievich, M. Weinert, J. M. Sanchez, and R. E. Watson. *Phys. Rev. Lett.*, **72**:3076, 1994.
- [DB84] M. S. Daw and M. I. Baskes. *Phys. Rev. B*, **29**:6443, 1984.
- [DCL71] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids*, **32**:285, 1971.
- [dDSC82] H. d'Amour, W. Denner, H. Schultz, and M. Cardona. *J. Appl. Cryst.*, **15**:148, 1982.
- [DHD+91] P. H. Dederichs, T. H. Hoshino, B. Drittler, K. Abraham, and R. Zeller. *Physica B*, **172**:203, 1991.
- [Duc70] F. Ducastelle. *J. Phys. (Paris)*, **31**:1055, 1970.
- [Duc91] F. Ducastelle. *Computer Simulation in Materials Science*. page 233. Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [Ehr91] P. Ehrhart. *Landolt-Börnstein*. volume 25, page 233. Berlin, Springer, 1991. New Series, Group III.
- [FBEF93] W. Frank, U. Breier, C. Elsässer, and M. Fähnle. *Phys. Rev. B*, **48**:7676, 1993.
- [FD67] E. S. Fisher and D. Dever. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**:48, 1967.
- [FH73] M. W. Finnis and V. Heine. *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4**:960, 1973.
- [FH89] W. Matthew C. Foulkes and Roger Haydock. *Phys. Rev. B*, **39**:12520, 1989.
- [Fin90] M. J. Finnis. *J. Phys: Condens. Matter*, **2**:231, 1990.
- [Fly68] C. P. Flynn. *Phys. Rev.*, **171**:682, 1968.
- [Foi92a] S. M. Foiles. *Phys. Rev. B*, **48**:4287, 1992.
- [Foi92b] S. M. Foiles. *Proc. of Spring'92 MRS meeting*, 1992.
- [Fou87] M. Foulkes. PhD Thesis University of Cambridge. 1987.
- [FR64] E. S. Fisher and C. J. Renken. *Phys. Rev.*, **2A**:135, 1964.
- [Fri54] J. Friedel. *Adv. Phys.*, **3**:446, 1954.
- [Fri58] J. Friedel. *Nuovo Cimento Suppl.*, **7**:287, 1958.
- [Fri64] J. Friedel. *Trans. AIME*, **230**:616, 1964.

- [Fri69] J. Friedel. Electrons. In J. M. Ziman, editor, *The Physics of Metals*, page 340. Cambridge University Press, New York, 1969. Part 1.
- [Fri76] J. Friedel. *J. Phys. (Paris)*, **37**:883, 1976.
- [Fri80] J. Friedel. *J. Mag. Magn. Mat.*, **15-18**:38, 1980.
- [FS84] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. *Philos. Mag. A*, **50**:45, 1984.
- [Gas75] J. P. Gaspard. Thèse de doctorat d'état, Orsay. 1975.
- [GC59] P. Gaunt and J. W. Christian. *Acta Met.*, **7**:534, 1959.
- [GCL73] J. P. Gaspard and F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. C*, **6**:3077, 1973.
- [Ger69] M. Gerl. *J. Phys. Chem. Solids*, **31**:315, 1969.
- [GG89] A. F. Guillermet and G. Grimvall. *Journal of the Less-Common Metals*, **147**:195, 1989.
- [GGMV60] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. Vineyard. *Phys. Rev.*, **120**:1229, 1960.
- [Gil89] M. J. Gillan. *J. Phys: Condens. Matter*, **1**:689, 1989.
- [GPF88] S. Glanville, A. T. Paxton, and M. W. Finnis. *J. Phys. F.: Met. Phys.*, **18**:693, 1988.
- [GPT85] G. Grosso, G. P. Parravicini, and A. Testa. *Phys. Rev. B*, **32**:627, 1985.
- [Gsc64] K.A. Gschneidner. *Sol. State Phys.*, **16**:275, 1964.
- [Har85] J. Harris. *Phys. Rev. B*, **31**:1770, 1985.
- [Hay80] R. Haydock. *Solid State Physics*. volume **35**, page 216. Academic, New York, 1980.
- [Hei80] V. Heine. *Solid State Physics*. volume **35**, page 1. Academic, New York, 1980.
- [Hei83] V. Heine. *J. Phys. F: Metal Phys.*, **13**:2155, 1983.
- [Her83] C. Herzig. Diffusion in metals and alloys. In F. J. Kedves and D. L. Beke, editors, *DIMETA-82*, page 23. Switzerland: Trans. Tech, 1983. Part 1.
- [HFH84] K. M. Ho, C. L. Fu, and B. N. Harmon. *Phys. Rev. B*, **29**:1575, 1984.

- [HHK72] R. Haydock, V. Heine, and M.J. Kelly. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**:2845, 1972.
- [HHK75a] R. Haydock, V. Heine, and J. Kelly. *J. Phys. C*, **8**:2591, 1975.
- [HHK75b] R. Haydock, V. Heine, and J. Kelly. *J. Phys. C*, **8**:2591, 1975.
- [HJ75] R. Haydock and R. L. Johannes. *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**:2055, 1975.
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**:B864, 1964.
- [Hod77] C. H. Hodges. *J. Phys. Lett. (Paris)*, **38**:L187, 1977.
- [HPT+91] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, and G. Vogl. *Phys. Rev. B*, **43**:10948, 1991.
- [HRS78] S. S. Hecker, D. L. Rohr, and F. Stein. *Metall. Trans. A*, **9A**:481, 1978.
- [HS77] G. M. Hood and R. J. Schultz. *J. Nucl. Mater.*, **67**:207, 1977.
- [HS80] V. Heine and J. H. Samson. *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**:2609, 1980.
- [HSC76] G. M. Hood, R. J. Schultz, and G. J. C. Carpenter. *Phys. Rev. B*, **14**:1503, 1976.
- [IKV91] M. Igarashi, M. Khanta, and V. Vitek. *Philos. Mag. B*, **63**:603, 1991.
- [IO87] J. Inoue and Y. Ohta. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**:1947, 1987.
- [JNP87] K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, and M. J. Puska. *Phys. Rev. B*, **35**:7423, 1987.
- [Joh93] R. A. Johnson. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1**:717, 1993.
- [KH89] U. Köhler and C. Herzig. *Phil. Mag. A*, **58**:769, 1989.
- [KH93] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **78**:13115, 1993.
- [Kit76] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, New York, 1976. Fifth Edition.
- [Kle62] L. Kleinman. *Phys. Rev.*, **128**:2614, 1962.
- [KMF79] K. W. Katahara, M. H. Manghnani, and E. S. Fisher. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **9**:773, 1979.
- [Kor47] J. Korrynga. *Physica (Utrecht)*, **13**:392, 1947.

- [KR54] W. Kohn and J. Rostocker. *Phys. Rev.*, **94**:1111, 1954.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**:A1135, 1965.
- [Lan50] C. Lanczos. *J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand.*, **45**:255, 1950.
- [Leg84] B. Legrand. *Philos. Mag. B*, **49**:171, 1984.
- [Leg85] B. Legrand. *Philos. Mag. A*, **52**:83, 1985.
- [LL88] J. S. Luo and B. Legrand. *Phys. Rev. B*, **38**:1728, 1988.
- [LSH81] S. H. Liu, C. Stassis, and K. M. Ho. *Phys. Rev. B*, **24**:5093, 1981.
- [LTDS86] B. Legrand, G. Trégliia, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**:4463, 1986.
- [Lut89] J. F. Lutsko. *J. Appl. Phys.*, **65**:2991, 1989.
- [Mar75] J. W. Martin. *J. Phys. C*, **8**:2858, 1975.
- [Mas81] K. Masuda. *Phys. Status Solidi*, **105b**:107, 1981.
- [Mas82a] K. Masuda. *Phys. Rev. B*, **26**:5968, 1982.
- [Mas82b] K. Masuda. *J. Physique*, **43**:921, 1982.
- [MB84] C. C. Matthai and D. J. Bacon. *J. nucl. Mater.*, **125**:138, 1984.
- [MB85] C. C. Matthai and D. J. Bacon. *Phil. Mag. A*, **52**:1, 1985.
- [MHT84] K. Masuda, N. Hamada, and K. Terakura. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **14**:47, 1984.
- [Mor90] J. A. Moriarty. *Phys. Rev. B*, **42**:1609, 1990.
- [MS92] H. J. P. Van Midden and A. G. B. M. Sasse. *Phys. Rev. B*, **46**:6020, 1992.
- [NM85] O. H. Nielsen and R. M. Martin. *Phys. Rev. B*, **32**:3792, 1985.
- [NW95] M. Nastar and F. Willaime. 1995. accepté à *Phys. Rev. B* (version finale légèrement modifiée).
- [OFPS87] Y. Ohta, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, and A. P. Sutton. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **17**:L273, 1987.
- [OS83] Y. Ohta and M. Shimizu. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**:761, 1983.

- [Pap86] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbooks of the band structure of the elemental solids*. Plenum Press, New York, 1986.
- [PCV⁺92] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46**:6671, 1992.
- [Pet70] D. G. Pettifor. *J. Phys. C*, **3**:367, 1970.
- [Pet72] D. G. Pettifor. In O. Kubachewski, editor, *Metallurgical Chemistry*, page 191. Her Majesty's Stationery Office, London, 1972.
- [Pet77] D. G. Pettifor. *Calphad*, **1**:305, 1977.
- [Pet87] D. G. Pettifor. *Solid state physics*. volume **40**, page 43. Academic, New York, 1987.
- [PHHT91] W. Petry, A. Heiming, C. Herzig, and J. Trampenau. *Defect and Diff. Forum*, **75**:211, 1991.
- [PHTV89] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, and G. Vogl. *Defect and Diff. Forum*, **66-69**:157, 1989.
- [PKA⁺74] M. Peter, W. Klose, G. Adam, P. Entel, and E. Kudla. *Helv. Phys. Act.*, **47**:807, 1974.
- [PLC⁺92] A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.*, **69**:1982, 1992.
- [PMP90] A. T. Paxton, M. Methfessel, and H. M. Polatoglou. *Phys. Rev. B*, **41**:8127, 1990.
- [PR78] D. G. Pettifor and D. M. Roy. *Solid State Commun.*, **27**:677, 1978.
- [PS88] A. T. Paxton and A. P. Sutton. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**:L481, 1988.
- [PS92] R. Pasianot and E. J. Savino. *Phys. Rev. B*, **45**:12704, 1992.
- [PSGD79] A. M. Papon, J. P. Simon, P. Guyot, and M. C. Desjonquères. *Philos. Mag. B*, **39**:301, 1979.
- [PWS79] C. Pfersich, W.B. Waeber, and S.G. Steinemann. *J. Mag. Magn. Mat.*, **10**:172, 1979.
- [RF75] J. Rath and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **11**:2109, 1975.

- [RGL89] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand. *Philos. Mag. A*, **59**:321, 1989.
- [RSF83] J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante. *Phys. Rev. B*, **28**:1835, 1983.
- [Sch91] H. Schultz. *Landolt-Börnstein*. volume 25. Berlin, Springer, 1991. New Series, Group III.
- [SD84] D. Spanjaard and M. C. Desjonquères. *Phys. Rev. B*, **30**:4822, 1984.
- [SEWB93a] P. Soderlind, O. Eriksson, J. M. Wills, and A. M. Boring. *Phys. Rev. B*, **48**:5844, 1993.
- [SEWB93b] P. Soderlind, O. Eriksson, J. M. Wills, and A. M. Boring. *Phys. Rev. B*, **48**:5844, 1993.
- [SF81] S. G. Steinemann and E. S. Fisher. *Treatise on Materials Science and Technology*. volume 21, pages 223–295. New York, 1981.
- [SFPO88] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, and Y. Ohta. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**:35, 1988.
- [SK54] J. C. Slater and G. F. Koster. *Phys. Rev.*, **94**:1498, 1954.
- [Skr84] H. L. Skriver. *The LMTO Method*. Springer, Berlin, 1984.
- [Skr85] Hans L. Skriver. *Phys. Rev. B*, **31**:1909, 1985.
- [SP94] M.M. Sigalas and D.A. Papaconstantopoulos. *Phys. Rev. B*, **49**:1574, 1994.
- [SPT92] H. R. Schober, W. Petry, and J. Trampenau. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**:9321, 1992.
- [ST50] J. A. Shohat and J. D. Tamarkin. *The problem of moments*. Am. Math. Soc., Providence, Rhode Island, 1950. Math. Surv. I.
- [Sti94] T. J. Stieljes. *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse*, **8**:1, 1894.
- [Sti95] T. J. Stieljes. *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse*, **9**:5, 1895.
- [SW71] G. Simmons and H. Wang. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. MIT Press, Cambridge, 1971.
- [Sze39] G. Szegő. *Orthogonal Polynomials*. AMS, Providence, 1939.

- [TD85] P. Turchi and F. Ducastelle. In D. G. Pettifor and D. L. Weaire, editors, *The Recursion Method and Its Applications*, page 104. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [TDT82] P. Turchi, F. Ducastelle, and G. Tréglià. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **15**:2891, 1982.
- [Thi72] C. Thibaudier. Thèse de doctorat d'état, orsay. 1972.
- [Tur84] P. Turchi. Thèse de Doctorat d'état, Paris VI. 1984.
- [VA86] P. A. Varotsos and K. D. Alexopoulos. Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties. In S. Amelinckx, R. Gevers, and J. Nihoul, editors, *Defects in solids*, volume **14**. North-Holland, 1986.
- [Vak91] V. G. Vaks. *Computer Simulation in Materials Science*. page 423. Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [VG91] A. De Vita and M. J. Gillan. *J. Phys: Condens. Matter*, **3**:6225, 1991.
- [VT88] V. G. Vaks and A. V. Trefilov. *J. Phys. F*, **18**:213, 1988.
- [WAD81] E. Walker, J. Ashkenazi, and M. Dacarogna. *Phys. Rev. B*, **24**:2254, 1981.
- [Wal72] D. C. Wallace. *Thermodynamics of crystals*. Wiley, New York, 1972.
- [WCH91] C. Z. Wang, C. T. Chen, and K. M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:189, 1991.
- [WESB92] J. M. Wills, O. Eriksson, P. Soderlind, and A. M. Boring. *Phys. Rev. Lett.*, **68**:18, 1992.
- [WG73] M. Weger and I.B. Goldberg. *Solid State Phys.*, **28**:1, 1973.
- [WH93] C. Z. Wang and K. M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:1184, 1993.
- [Wil91] F. Willaime. 1991. Thèse de Doctorat, Orsay, 1991.
- [Wil94] F. Willaime. *Communication privée*, 1994.
- [WM89] F. Willaime and C. Massobrio. *Phys. Rev. Lett.*, **63**:2244, 1989.
- [WM90] F. Willaime and C. Massobrio. *Phys. Rev. B*, **43**:11653, 1990.
- [WOP70] E. Walker, J. Ortelli, and M. Peter. *Phys. Lett. A*, **31A**:240, 1970.
- [XA94] W. Xu and J. B. Adams. *Surf. Sci.*, **301**:371, 1994.

-
- [XWCH92] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chen, and K. M. Ho. *J. Phys. Condens. Matter.*, 4:6047, 1992.
- [Ze91] N. E. Zein. *J. Moscow Phys. Soc.*, 1:299, 1991.

Liste des Figures

1.1	Variation en fonction du remplissage en électrons d de l'énergie de cohésion des métaux des trois séries de transition [Kit76].	9
1.2	Variation en fonction du remplissage en électrons d du module de compressibilité des métaux de transition des trois séries. Les valeurs expérimentales sont extraites du Kittel [Kit76] à l'exception de l'élément Mn [Gsc64].	9
1.3	Volume atomique des métaux des trois séries de transition.	10
1.4	Symétries des 3 intégrales de saut $dd\sigma$, $dd\pi$ et $dd\delta$	12
1.5	Représentation schématique, (a) des types de chemins qui décrivent le moment d'ordre 2 de la densité d'états locale $n_i(E)$ dans un réseau carré, l'atome i étant l'atome central en noir, (b) de deux densités d'états locale qui ont les mêmes moments d'ordre 0 et d'ordre 1 et des seconds moments différents ($\mu_2(\alpha) > \mu_2(\beta)$).	21
1.6	Représentation schématique, (a) des types de chemins qui décrivent le moment d'ordre 3 de la densité d'états locale $n_i(E)$ dans un réseau carré, l'atome i étant l'atome central en noir, (b) de trois densités d'états locale qui ont les mêmes moments d'ordre 0 et d'ordre 2 et des troisièmes moments différents ($\mu_3(\alpha) < 0$, $\mu_3(\beta) = 0$, $\mu_3(\gamma) > 0$).	22
1.7	Représentation schématique, (a) des types de chemins qui décrivent le moment d'ordre 4 de la densité d'états locale $n_i(E)$ dans un réseau carré, l'atome i étant l'atome central en noir, (b) de deux densités d'états locale qui ont les mêmes moments d'ordre 0, 1, 2 et 3 et des quatrièmes moments différents ($\mu_4(\alpha) < \mu_4(\beta)$).	23
1.8	Une représentation schématique du modèle de chaîne comprenant les états $\{ n\rangle\}$ et les coefficients de récursion (a_n, b_n).	26
1.9	Coefficients de récursion, a_L et b_L^2 , de la structure CFC avec interactions 1ers et 2ds voisins en fonction du nombre d'étages, L . Les paramètres du modèle sont fixés à des valeurs standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma_o = -2dd\pi_o$, $dd\delta_o = 0$. Par symétrie, on distingue seulement deux projections, e_g (2 fois dégénérée) et t_{2g} (3 fois dégénérée) de la densité d'états locale n_i	28

1.10	Densités d'états locales associées aux trois modèles énergétiques au second moment, la densité rectangulaire, la densité gaussienne, la densité dérivée de la méthode de récursion.	36
1.11	Energies de bande associées aux trois modèles énergétiques au second moment, la densité rectangulaire, la densité gaussienne, la densité dérivée de la méthode de récursion.	36
1.12	Comparaison de la densité d'états exacte avec la densité d'états approximée (μ_{38}) pour la structure CFC avec des interactions premiers et seconds voisins et avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$	38
1.13	Convergence du calcul de la densité d'états en fonction du nombre de moments exacts considérés pour, (a) la structure CC, (b) la structure CFC, (c) la structure HC, avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$, $dd\delta(R_o) = 0$	40
1.14	Approximation continue du module de compressibilité expérimental de la série 4d.	45
1.15	Approximation continue du volume atomique expérimental de la série 4d.	45
1.16	Approximation continue de l'énergie de cohésion expérimentale de la série 4d.	46
1.17	Comparaison de la valeur du paramètre A ajusté pour un modèle au second moment et pour un modèle au 38ième moment, pour la structure CFC avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$	48
1.18	Comparaison de la valeur du paramètre pR_o ajusté pour un modèle au second moment et pour un modèle au 38ième moment, pour la structure CFC avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$	49
1.19	Comparaison de la valeur de l'unité d'énergie $dd\pi(R_o)$ ajustée pour un modèle au second moment et pour un modèle au 38ième moment, pour la structure CFC avec des paramètres standards $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$	49
1.20	Convergence en fonction des moments de la distance premiers voisins d'équilibre de la structure CC par rapport à la distance premiers voisins de la structure de référence CFC pour des interactions premiers et seconds voisins pour les deux structures. Comparaison de cette distance d'équilibre avec la valeur $R(CC)=0.972R_{eq}(CFC)$ correspondant à la condition de volume atomique constant entre les deux structures. qR_o est égal à 3.	52

1.21	Stabilités relatives le long de la série avec interactions entre premiers et seconds voisins pour la structure CC et (a) interactions entre premiers voisins pour les deux structures compactes, (b) interactions entre premiers et seconds voisins pour les deux structures compactes. qR_o est égal à 3.	54
1.22	Convergence en fonction des moments de la différence d'énergie CFC-HC avec (a) interactions premiers voisins pour les deux structures, (b) interactions premiers et seconds voisins pour les deux structures.	56
1.23	Convergence en fonction des moments de la différence d'énergie CFC-CC avec (a) interactions premiers et seconds voisins pour la structure CC et premiers voisins pour la structure CFC et (b) interactions premiers et seconds voisins pour les deux structures.	58
1.24	Décroissance des intégrales de sauts exponentielles (cf éq. 1.7) et hyperboliques (cf éq. 1.49).	59
1.25	Transition de phase CFC-CC calculée avec les intégrales de sauts de type exponentiel	61
1.26	Transition de phase CFC-CC calculée avec les intégrales de sauts de type tangente hyperbolique	62
2.1	Variation with band filling of (a) bulk modulus, (b) atomic volume, and (c) cohesive energy of the 4d transition-metal elements. Symbols denote experimental data. Lines show the target values used for the parametrization of the model: $B/Mbar = 3.265 \exp -[(N_d - 6.097)/3.178]^2$, $\Omega/10^{-29}m^3 = 4.542 - 1.008N_d + 0.077N_d^2$, and $E_{coh}/eV = 1.585 + 2.352N_d - 0.2425N_d^2$	77
2.2	Elastic constants in the fcc structure as functions of band filling for the 4d series: (a) C_{44} and (b) C' . Lines are the results for the present tight-binding model. Continuous line: exact result. Dashed lines: recursion method; short dashes, fifth-moment approximation; and long-dashes, second-moment approximation. Symbols denote the experimental (+) and <i>ab initio</i> results of Ref. [WESB92, SEWB93b] (o).	79
2.3	Same as Fig. 2.2 except in the hcp structure: (a) C_{44} , and (b) $C_{66}^{(0)}$	80
2.4	Same as Fig. 2.2 except in the hcp structure: (c) $C_{11}^{(0)}$ and (d) C_{33}	81
2.5	Density of states and band contribution to the C' elastic constant in the fcc structure. Continuous line: k -space result. Dashed line: recursion method up to μ_{38}	84
2.6	Convergence of the moment expansion for the C' elastic constant in the fcc structure. Continuous line, μ_{38} ; long-dashed line, μ_5 ; short-dashed line, μ_4 ; dotted line, μ_2	85

2.7	Elastic constants corresponding to a pure shear of the close-packed planes. Continuous line, C_{44} in the hcp structure; dashed line, $(2 C' + C_{44})/3$ in the fcc structure. In both structures the calculation is performed using $qR_o = 3$.	88
2.8	Relaxation contribution to the C_{66} elastic constant in the hcp structure, normalized to the partial elastic constant $C_{66}^{(0)}$.	89
2.9	Constantes élastiques de l'HC en fonction du remplissage en électrons pour la série $4d$: (a) C_{44} et (b) C_{66} . Les traits sont le résultat du modèle pour différentes valeurs du paramètre qR_o et les étoiles sont les résultats expérimentaux [SW71].	94
2.10	Constantes élastiques de l'HC en fonction du remplissage en électrons pour la série $4d$: (a) C_{11} et (b) C_{33} . Les traits sont le résultat du modèle pour différentes valeurs du paramètre qR_o et les étoiles sont les résultats expérimentaux [SW71].	95
2.11	Constantes élastiques du CFC en fonction du remplissage en électrons pour la série $4d$: (a) C_{44} et (b) C' . Les traits sont le résultat du modèle à μ_{38} pour différentes valeurs du paramètre qR_o , les étoiles sont les résultats expérimentaux [SW71] et les losanges ceux des calculs <i>ab initio</i> [SEWB93a].	97
2.12	Constantes élastiques de la structure CC en fonction du remplissage en électrons pour la série $4d$: (a) C_{44} et (b) C' . Les traits sont le résultat du modèle pour différentes valeurs du paramètre qR_o , les étoiles sont les résultats expérimentaux rassemblés dans l'article [SF81].	99
2.13	Constantes élastiques de la structure CC en fonction du remplissage en électrons pour la série $4d$: C_{44} et C' . Les traits sont le résultat exact du modèle et les pointillés sont le résultat approximé à mu_{38} . Le paramètre qR_o est égal à 3.5.	100
2.14	Constantes élastiques du CC en fonction du remplissage en électrons pour la série $4d$: C_{44} et C' . Les traits sont le résultat du modèle pour différents degrés d'approximation de la densité d'états. Le paramètre qR_o est égal à 3.5.	102
3.1	Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure CC pour une approximation du second moment de type empirique et une approximation du 36ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.	117
3.2	Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure HC pour une approximation du second moment de type empirique et une approximation du 36ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.	118

3.3	Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure CFC pour une approximation du second moment de type empirique et une approximation du 36ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$	118
3.4	Contribution des proches voisins de la lacune à l'énergie de formation de la lacune dans la structure CC. Le calcul est effectué avec une approximation au 7ième moment et qR_o est égal à 3.	119
3.5	Convergence de la partie bande de l'énergie de formation en fonction du nombre de moments exacts des densités d'états locales, pour la structure CC, avec $qR_o = 3$	120
3.6	Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC, calculée dans l'espace réciproque (supercellule de 54 sites et 35 points \vec{k}) et dans l'espace réel avec la méthode de récursion développée jusqu'au 38ième moment. ($qR_o = 3$).	120
3.7	Convergence du calcul de la partie bande de l'énergie de formation en fonction du nombre de moments exacts des densités d'états locales, pour la structure CFC, avec $qR_o = 3$	121
3.8	Convergence du calcul de la partie bande de l'énergie de formation en fonction du nombre de moments exacts des densités d'états locales, pour la structure HC, avec $qR_o = 3$	121
3.9	Energie de formation d'une lacune rapportée à l'énergie de cohésion dans la structure CC calculée avec les approximations du second moment de type "empirique" et "récursif" et une approximation du 38ième moment des densités d'états locale avec $qR_o = 3$, $pR_o = 9$ et une condition de neutralité locale approchée.	122
3.10	Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC calculée avec la condition de neutralité exacte et avec la condition de neutralité locale approximée pour un modèle développé jusqu'au 7ième moment, avec $qR_o = 3$	123
3.11	Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC calculée avec la condition de neutralité exacte et avec la condition de neutralité approximée pour un modèle au second moment de type empirique, avec $qR_o = 3$	124
3.12	Partie bande de l'énergie de formation d'une lacune dans la structure CC calculée avec la condition de neutralité exacte et avec la condition de neutralité approximée pour un modèle au second moment de type récursif, avec $qR_o = 3$	124

3.13	Niveaux atomiques calculés avec la condition de neutralité exacte (–) et avec la condition de neutralité approximée (···) et contribution de la partie bande de l'énergie de formation de la lacune (trait gras) des: (a) premiers voisins, (b) des seconds voisins, (c) des troisièmes voisins, (d) des quatrièmes voisins, (e) et des cinquièmes voisins, dans la structure CC, pour un modèle développé jusqu'au 7ième moment avec $qR_o = 3$	126
3.14	Energie de formation de lacune divisée par l'énergie de cohésion, dans la structure CC calculée avec une approximation du 7ième moment, pour deux valeurs du paramètre qR_o , mais un rapport p/q constant et égal à 3.	128
3.15	Energie de formation d'une lacune divisée par l'énergie de cohésion de la structure CC. Les traits sont le résultats du modèle approximé au 7ième moment pour deux valeurs du rapport p/q et les points sont les résultats expérimentaux [Ehr91]. qR_o est égal à 3.	129
3.16	Energie de formation d'une lacune divisée par l'énergie de cohésion de la structure CFC. Les traits sont le résultats du modèle approximé au 6ième moment pour deux valeurs du rapport p/q et les points sont les résultats expérimentaux [Ehr91]. qR_o est égal à 3.	130
3.17	(a): force agissant sur les premiers voisins de la lacune dans la structure CC, calculée avec la condition de neutralité locale approchée, avant relaxation, dans l'espace réciproque et avec la méthode de récursion développée jusqu'au 7ième moment. (b): constante élastique C' de la structure CC calculée dans l'espace réciproque. $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$	131
3.18	Comparaison du calcul exact et du calcul harmonique du déplacement des premiers voisins de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont approximées au 7ième moment et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$	132
3.19	Forces (–) calculées avant relaxation et déplacements (·) en fonction du paramètre de maille, a , des premiers voisins, (a), des seconds voisins, (b), des troisièmes voisins, (c), des quatrièmes voisins, (d), des cinquièmes voisins, (e), de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 7ième moment, $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$	134
3.20	Forces (–) calculées avant relaxation et déplacements (·) en fonction du paramètre de maille, a , des premiers voisins, (a) et des seconds voisins, (b), de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 2ième moment (modèle de type empirique) et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$	135
3.21	Energie de formation calculée avant relaxation et après relaxation des voisins de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 7ième moment et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$	136

3.22	Energie de formation calculée avant relaxation et après relaxation des voisins de la lacune dans la structure CC. Les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 2ième moment (modèle de type empirique) et $qR_o = 3$ et $pR_o = 9$.	136
4.1	Constantes élastiques, phonons et différence d'énergies des structures CC et CFC impliquées dans la transition de phase CC-CFC décrite par Bain. . .	141
4.2	Représentation schématique de la variation d'énergie entre la phase excitée et la phase stable.	141
4.3	Mécanisme de Burgers pour la transformation CC→HC (figure extraite de ([Wil91]).	144
4.4	Approximation de la variation de masse par mole, $m \times N_a$ (N_a est le nombre d'Avogadro), des éléments de la série de transition 4d, par une droite d'équation, $y = 85 + 2.4x$. * : valeurs expérimentales et - : interpolation. . .	145
4.5	Constantes élastiques, phonons et différence d'énergies des structures CC et HC impliquées dans la transition de phase CC-HC décrite par Burgers. . .	146
4.6	Autodiffusion D des métaux CC dans une échelle des températures normalisée par la température de fusion T_m en comparaison avec l'autodiffusion D des métaux CFC avec la même échelle. Cette figure est extraite de [SPT92].	148
4.7	Energie de formation d'une lacune dans la structure CC. La condition de neutralité locale est approximée et les densités d'états locales sont exactes jusqu'au 7ième moment. Les paramètres sont fixés aux valeurs $q = 3.5$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$	149
4.8	Enthalpie de migration dérivée de la formule de Flynn pour la structure CC avec $qR_o = 3.5$. Les constantes élastiques sont calculées avec la méthode de récursion développée jusqu'au 38ième moment. Les points sont les valeurs expérimentales conseillées par Shultz [Sch91].	152
4.9	Lien entre le pseudo-gap de la densité d'états du CC (a) et l'énergie de formation de la lacune (b), le phonon et la constante élastique C' (c), les différences des énergies de cohésion CC-CFC et CC-HC (d). Toutes les grandeurs sont exactes jusqu'à μ_{38} et $qR_o = 3.5$	154
4.10	Représentation des densités d'états locales des proches voisins de la lacune dans la structure CC. Les niveaux d'énergies sont ajustés de façon exacte pour satisfaire la condition de neutralité locale. La densité d'états est exacte jusqu'à μ_7 et $qR_o = 3.5$	155

- 4.11 Temps de calcul pour l'obtention de l'énergie totale du système contenant N_{at} pour un modèle CC considérant les interactions premiers et seconds voisins, dans l'espace réciproque (1 seul point $\vec{k}:\Gamma$) et dans l'espace réel avec la méthode de récursion développée au 5ième, 7ième et 9ième moment. 164
- C.1 Exemple de densité d'états de la structure CFC avec pour paramètres standards, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o)/dd\pi(R_o) = -2$ et $dd\delta(R_o) = 0$. La fraction continue moyenne a été développée jusqu'au sixième moment de la densité d'états, μ_6 , et prolongée avec la règle de Beer-Pettifor qui impose une divergence de la densité d'états aux deux extrémités du support. 179
- C.2 Largeur de bande, W , de la densité d'états de la structure CFC pour des paramètres standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o)/dd\pi(R_o) = -2$ et $dd\delta(R_o) = 0$: comparaison de l'estimation de cette largeur obtenue avec la règle de Beer-Pettifor appliquée à chaque étage L , ($W = 4b(L)$) avec celle directement calculée avec le coefficient de récursion b_L de l'étage correspondant ($W = 4b_L$). 180
- C.3 Densité d'états prolongée au second moment avec la règle de Beer-Pettifor. La règle de Beer-Pettifor impose une divergence de la densité d'états aux deux extrémités de bande, $E_1 = -\sqrt{2}b_1$ et $E_2 = \sqrt{2}b_1$ 182
- C.4 Densité d'états prolongée au second moment avec $b = \sqrt{3}/2b_1$. Ce prolongement donne un état isolé, situé sur le pôle $E_1 = -2b_1$ et de poids $\omega_1 = -1$. Les bords de bande E_{inf} et E_{sup} sont respectivement égaux à $-\sqrt{3}b_1$ et $\sqrt{3}b_1$. 183
- C.5 Densité d'états prolongée au second moment avec $b = b_1$ 184
- C.6 Coefficients infinis b_{BP}^2 définis par la règle de Beer-Pettifor en fonction de l'inverse de l'étage de récursion, $1/L$, pour la structure CFC avec les paramètres standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$ 185
- C.7 Comparaison des largeurs de bande définies par la règle de Beer-Pettifor et par la règle empirique pour la structure CFC avec les paramètres standard, $qR_o = 3$, $dd\sigma(R_o) = -2dd\pi(R_o)$ et $dd\delta(R_o) = 0$ 187
- C.8 Comparaison des largeurs de bande définies par la règle de Beer-Pettifor et par la nouvelle règle pour la structure CFC avec les paramètres standards. 188
- D.1 Représentation du logarithme du nombre d'atome dans l'amas en fonction du logarithme du nombre d'étages de récursion, pour un modèle CFC ne considérant que les interactions premiers voisins et pour un modèle CFC considérant les interactions premiers et seconds voisins. 191

D.2 Représentation du logarithme du temps de calcul des coefficients de récursion associés à une orbitale en fonction du logarithme du nombre d'étages de récursion, pour un modèle CFC ne considérant que les interactions premiers voisins et pour un modèle CFC considérant les interactions premiers et seconds voisins. 191

*Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation et d'Édition Multimédia
Février 1995*

*DEPOT LEGAL
1er trimestre 1995*