

M1530.001

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
Université de Guelma  
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière



## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

Option : Physique de la matière condensée

---

**Les propriétés vibrationnelles du composé SrS dans la phase  
B1(NaCl)**

---

*Présenté par :*

**Zellouf Moufida**

Sous la Direction de :

**Pr. B. BENNECER**

**Juin 2011**



---

## **Remerciements**

*Je tiens à rendre hommage respectueusement à mon encadreur le professeur **B. BENNECER** de l'université de Guelma, pour son assistance, ses conseils et sa compréhension, qui ont contribué pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens également ma plus vive reconnaissance et mon profond respect au docteur de l'université de Guelma Mr **F. Kalarasse** pour sa compréhension et son aide pour les applications dans le laboratoire des sciences et d'ingénierie.*

*Je remercie sincèrement madame **S. DJEROUD** maitre de conférences à l'université de Guelma d'avoir bien voulu accepté de juger ce travail.*

*Je ne trouve pas les mots pour vous remercier toi mon père et toi ma mère sauf que dieu pour nous les protège.*

*Je remercie tous mes collègues à l'université de Guelma sans oublier mes collègues de l'université de SKIKDA pour leur conseils et leur aide tout au long de la réalisation de travail.*

*Que mes amies, Hana, Khomaisa, Sana, Kenza, Khadîdja, Sabrina, Maroua, Nadia, Aicha, Rima, Myriam, Fifi, et Cherifa sans oublier mes chères frères et sœurs Aissa Samir Abd El Rahman, Mohamed Lamine, Ahmed Zaki, Nawal et Faiza.*

---

POUR:

- Mes Parents que dieu les protègent
- Tous mes chers
- Toute la révolution Algérienne

## **Abstract:**

In this work we studied the vibrational properties of the semiconductor SrS using the plane wave pseudopotential in the framework of the density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA) as implemented in the ABINIT code. The exchange–correlation energy was treated using the Perdew–Burke–Ernzerhof functional (PBE). The structural parameters are obtained by calculating the energy as function of volume. The phonon spectra are calculated together with the partial and the total densities of states at the high symmetry points and along the lines joining them. The Born effective charges are also evaluated and found to satisfy the acoustic sum rule.

## **Résumé**

Dans ce projet, on a étudié les propriétés vibrationnelles d'un composé (strontium du soufre (SrS)) qui peut se présenter dans deux structures  $B_1(\text{NaCl})$  et  $B_2(\text{CsCl})$ .

pour cela on a utilisé les méthodes des ondes planes augmentées et pseudos potentiels dans le cadre de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Abinit pour calculés les spectres des phonons ;on a premièrement calculé le paramètre de réseau après un test de convergence d'énergies pour plusieurs valeurs de volumes, puis on a calculés les fréquences des phonons pour les point  $\Gamma, X, L$ , qui montre la nature des liaisons dans le matériaux; ensuite on a déduire les propriétés reliées aux phonons comme les charges effectives de Born qui montre que la règle de sommation acoustique est satisfaite.

## ● **TABLE DES MATIERES**

<b>*Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN.....</b>	<b>0</b>
1.1. Introduction.....	02
1.2. Réseau d'une structure cristalline.....	02
1.2.1. Réseau de Bravais.....	02
1.2.2. Réseau Réciproque.....	03
1.3. Structure de bande et zone de Brillouin.....	06
_Le cas unidimensionnel .....	06
<b>2. Notion sur les vibrations des atomes dans les cristaux et densité d'état</b>	
<b>2.1. Notion sur les vibrations des atomes dans les cristaux.....</b>	<b>08</b>
2.1.1. Introduction .....	08
2.1.2. Cas d'un cristal 1D avec motif .....	08
2.1.3. Généralisation à un cristal 3D.....	10
2.1.4. Quantification de l'énergie.....	10
<b>2.2. La densité d'états.....</b>	<b>12</b>
<b>3. Méthodes de calculs.....</b>	<b>14</b>
3.1. Méthodes des ondes planes orthogonalisés (OPW).....	14

3.2. Pseudo potentielle.....	16
3.2.1. La construction de philips-klein man.....	17
3.2.2. Le pseudo potentiel à norme conservée.....	18
3.2.3. Les pseudos potentiels ultra-lisses (le formalisme).....	20
3.2.4. Les pseudos potentiels ultra-lisses (la génération).....	22
3.2.5. Les pseudos potentiels de Troullier et martins.....	23
3.3. La méthode des ondes planes augmentées.....	24
3.3.1. La méthode linéaire des ondes planes augmentées .....	29
3.3.1.1. Principe de la méthode FP-LPW.....	29
3.3.1.2. Les énergies de linéarisation $E_l$ .....	30
3.3.1.3. Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	30
<b>4. Résultats et discussion .....</b>	<b>34</b>
4.1. Structure du matériau.....	34
4.2. Détail de calcul.....	35
4.3. Propriétés structurales.....	35
4.4. Propriétés vibrationnelles.....	40
<b>Conclusion.....</b>	<b>43</b>
<b>Bibliographies .....</b>	<b>44</b>

**Figure 4.3** L'énergie totale du composé SrS en fonction du cutoff d'énergies pour un pseudo potentiel du Sr contenant 10 électrons de valence et l'atome S contenant 6 électrons de valence.....**38**

**Figure 4.4** l'énergie totale du composé SrS en fonction du nombre de points d'intégration dans la zone de Brillouin.....**38**

**Figure 4.5** l'énergie totale du composé SrS en fonction de volume.....**39**

**Figure 4.6** Les spectres des phonons et les densités d'état (DOS) obtenues pour le composé SrS dans la phase B1 en utilisant les deux approximations GGA et LDA.....**41**

## Introduction générale

L'utilisation des matériaux dans les applications technologiques nécessite la connaissance de leurs propriétés. Les défis actuels de la physique de la matière condensée se rapportent à la compréhension des mécanismes complexes révélés par l'expérience, ainsi que les prédictions des propriétés observables à partir de cette compréhension.

Durant le siècle dernier, les physiciens ont essayé de construire des modèles simples pour expliquer de manière qualitative et même quantitative les propriétés électroniques, optiques et vibrationnelle des matériaux [1].

Actuellement, les méthodes de premier principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, sont des outils bien établis pour l'étude des propriétés structurales, optique et vibrationnelles des matériaux d'une façon plus réaliste. La combinaison des ondes planes avec le pseudo potentielle à donné naissance à une méthode simple dont la précision et le pouvoir des productions ont été démontré dans une grande variété de systèmes avec une grande fiabilité dans le calcul des spectres des phonons des semi-conducteurs.

Récemment une approche basé sur la théorie de la perturbation à été développée depuis 1987[2] [3].maintenant, il est possible d'obtenir les spectres de dispersion des phonons dans une grille fine de vecteurs d'ondes qui couvre la zone de Brillouin toute entière ,qui peuvent être comparés directement avec les donnés obtenus par l'expérience de diffraction des neutrons, à partir des quelles plusieurs propriétés physiques du système peuvent être calculées par exemples la capacité calorifique, la dépendance en température du gap d'énergie ...etc.

L'intérêt des spectres des phonons des matériaux massifs n'est pas relié seulement aux propriétés des matériaux purs, mais contribuent aussi aux calculs approximatifs pour les systèmes compliqués tels que les alliages, les super réseaux et les autre microstructures quantiques. Les propriétés vibrationnelles de ces derniers attirent beaucoup d'attention à cause de l'intérêt fondamental de ces nouveaux matériaux dans plusieurs applications.

Donc ce mémoire contient quatre parties, la première partie est consacrée à la description de la structure cristalline et la zone de Brillouin, la deuxième traite les notions de vibration des atomes dans les cristaux et la densité d'état, la troisième partie donne quelques méthodes utilisés pour les calculs des propriétés vibrationnelle, ensuite dans la dernière partie on a donné les résultats des propriétés structurales et vibrationnelles de nos composé étudié dans la phase B1(Na Cl) et finalement une conclusion générale est déduite.

# 1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN

---

## 1. LA STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN:

### 1.1 Introduction:

Connaitre la structure cristalline d'un cristal c'est connaitre l'arrangement des atomes dans ce cristal.

Pour cela il faut savoir déterminé :

- Le système cristallin: les paramètres  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . et les angles  $\alpha, \beta, \gamma$  de la maille.
- Le réseau de Bravais : l'organisation des nœuds dans la maille.
- Le groupe d'espace : concerne les opérations de symétrie du cristal.
- Le nombre et la position des atomes dans la maille.

### 1.2. Le réseau d'une structure cristalline :

Un cristal parfait est une structure constituée d'un arrangement régulière et périodique des atomes, pour décrire cette structure on considère deux entités essentielles :

-le réseau cristallin: c'est un arrangement périodique et régulier de points de l'espace appelés nœuds de réseau.

-le motif : c'est l'atome ou le groupe d'atome positionné en chacun de ces nœuds.

La réunion de ces deux entités définit la structure cristalline [4]

Réseau cristallin+motif  $\equiv$  structure cristalline.

#### 1.2.1. Réseau de Bravais:

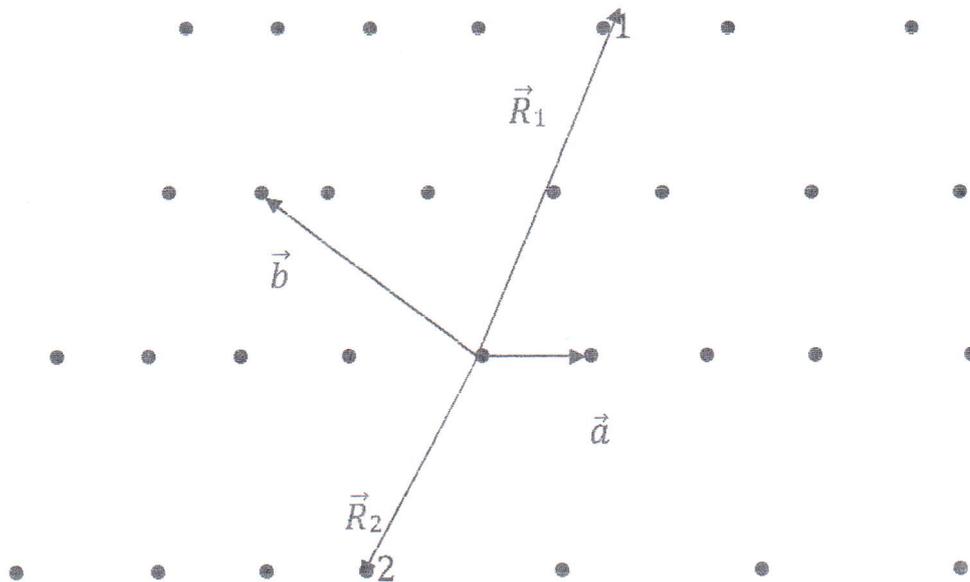
C'est la périodicité des arrêts dans la quelle les unités de crystal permettent de repérer les 14 type de réseau, puisque on distingue seulement 14 arrangements appelés réseaux de Bravais.

**Définition** : le réseau de Bravais est l'ensemble de points donnés par  $\vec{R}$ [5] :

$\vec{R} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c}$  ou  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont appelés vecteurs primitives et U, V et W sont des entiers voir figure 1.1 [6].

# 1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN

---



$$\vec{R} = U\vec{a} + V\vec{b}.$$

$$\vec{R}_1 = 3\vec{a} + 2\vec{b}.$$

$$\vec{R}_2 = -2\vec{a} - \vec{b}.$$

**Figure 1.1** Réseau de Bravais à 2 dimensions, tous les points sont spécifiés par une combinaison de vecteurs primitive  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

## I.2.2 Réseau Réciproque :

- Le réseau direct: est défini à partir de trois vecteurs de base  $a_1, a_2, a_3$  non colinéaires, qui dans le cas le plus général, ont des modules différents et ne sont pas nécessairement orthogonaux.
- Le réseau réciproque:

Le réseau réciproque de ce réseau direct est construit à partir de trois vecteurs de base  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ , définis par les relations suivantes :

# 1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (1.1)$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker. C'est-à-dire

$$\vec{a}_1 \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \vec{b}_2 = \vec{a}_3 \vec{b}_3 = 1 \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_1 \vec{b}_2 = \vec{a}_1 \vec{b}_3 = \vec{a}_2 \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \vec{b}_3 = \vec{a}_3 \vec{b}_1 = \vec{a}_3 \vec{b}_2 = 0 \quad (1.3)$$

Le deuxième ensemble de relations montre que le vecteur  $\vec{b}_j$  est nécessairement parallèle au produit vectoriel  $\vec{a}_i \wedge \vec{c}_k$  et le premier groupe de relation montre que les vecteurs de base du réseau réciproque sont alors de la forme suivante :

$$\vec{b}_j = \frac{\vec{a}_i \wedge \vec{c}_k}{\vec{b}_j (\vec{a}_i \wedge \vec{c}_k)} = \frac{\vec{a}_i \wedge \vec{c}_k}{(\vec{a}_i, \vec{b}_j, \vec{c}_k)} = \frac{\vec{a}_i \wedge \vec{c}_k}{V_c} \quad (1.4)$$

Le produit mixte  $(\vec{a}_i, \vec{b}_j, \vec{c}_k)$  étant égal au volume  $V_c$  de la maille.

- **Propriétés du réseau réciproque:**

\*Soit  $\vec{T}$  un vecteur du réseau direct,  $\vec{G}$  vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{T} \cdot \vec{G} = n \quad (1.5)$$

\*Toute fonction périodique sur un réseau direct peut être décomposée en série de Fourier dans le réseau réciproque.

\*Tout plan (h,k,l) du réseau direct est perpendiculaire à la rangée [h k l] du réseau réciproque .

\*La distance inter réticulaire  $d_{h,k,l}$  s'écrit :

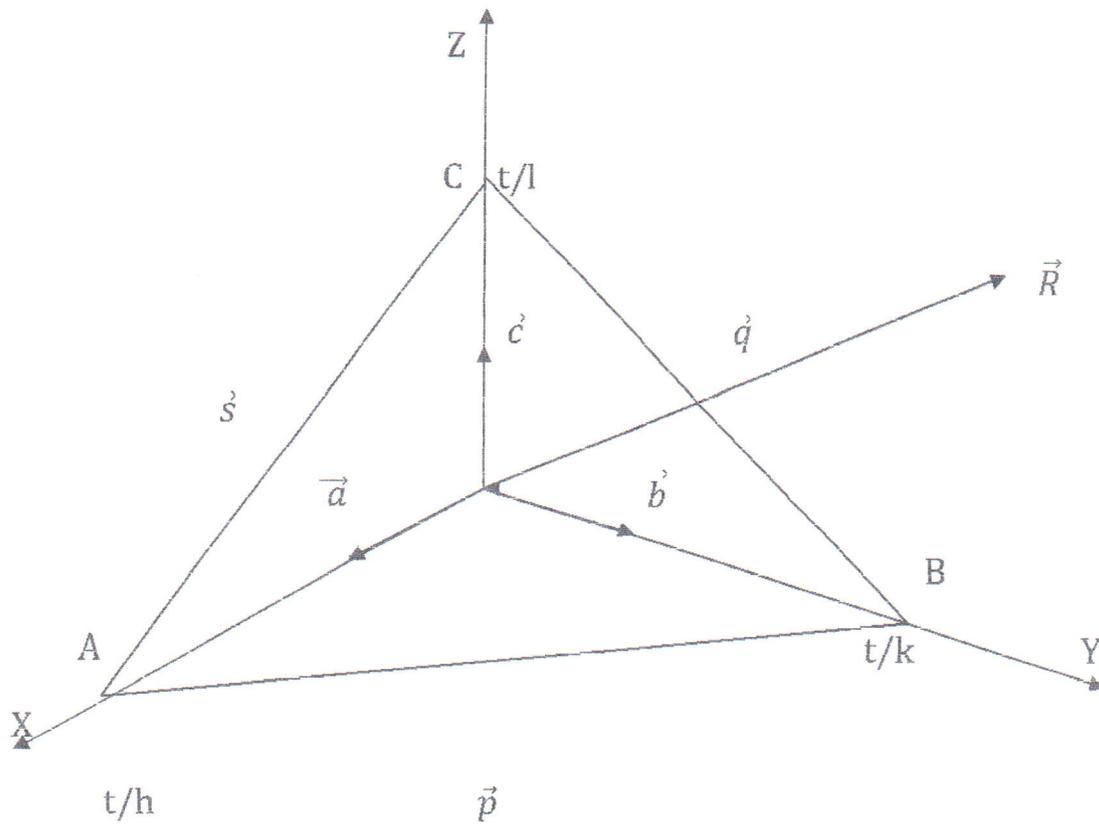
$$d_{h,k,l} = \frac{1}{|\vec{R}_{h,k,l}|} \quad (1.6)$$

$\vec{R}_{h,k,l}$ : vecteur du réseau réciproque voir figure 1.2.

\*le réseau réciproque du réseau réciproque c'est le réseau direct.

# 1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN

---



$$\vec{R} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

**Figure 1.2 :** La rangée réciproque correspondante au vecteur  $\vec{R}$  est perpendiculaire au plan  $(h, k, l)$  du réseau direct.

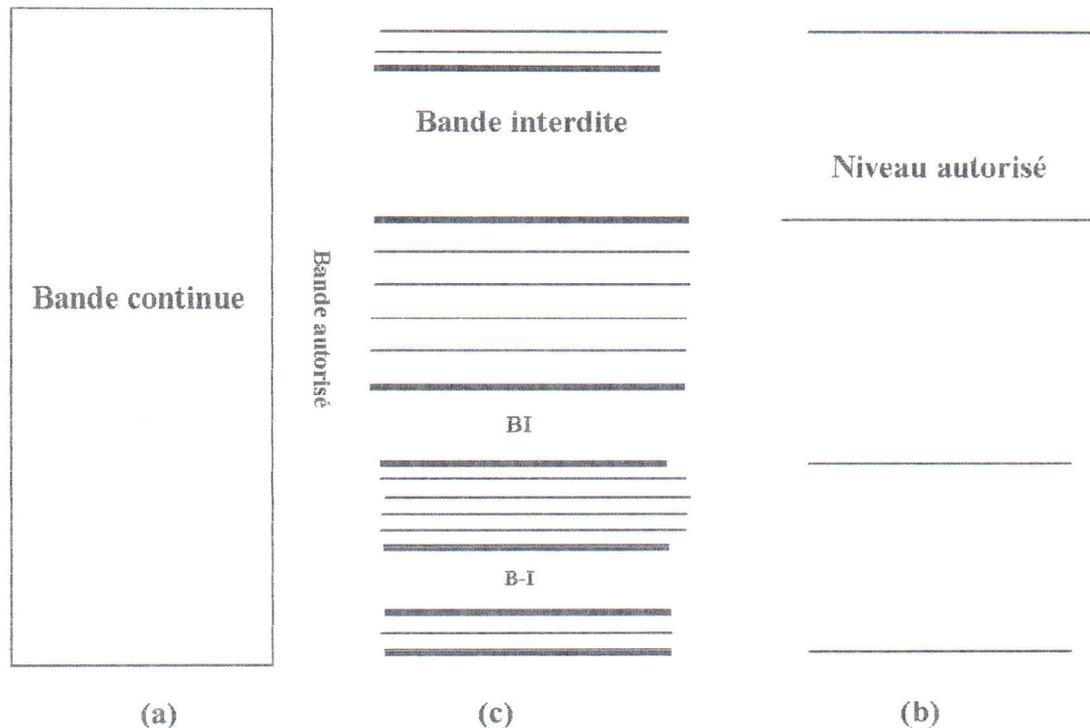
# 1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN

## 1.3. Structure de bande et zone de Brillouin :

### • Le cas unidimensionnel :

Les propriétés physiques de l'électron libre, de celui qui est dans un atome isolé ou de celui qui est dans un cristal, peuvent se déduire des relations liant l'énergie à la quantité de mouvement,  $E(k)$ . Dans le cas unidimensionnel la relation  $E(k)$  d'un électron libre est simple.

C'est une bande continue voir figure 1.3 pour un électron qui dans un cristal la fonction  $E(k)$  est discontinue.

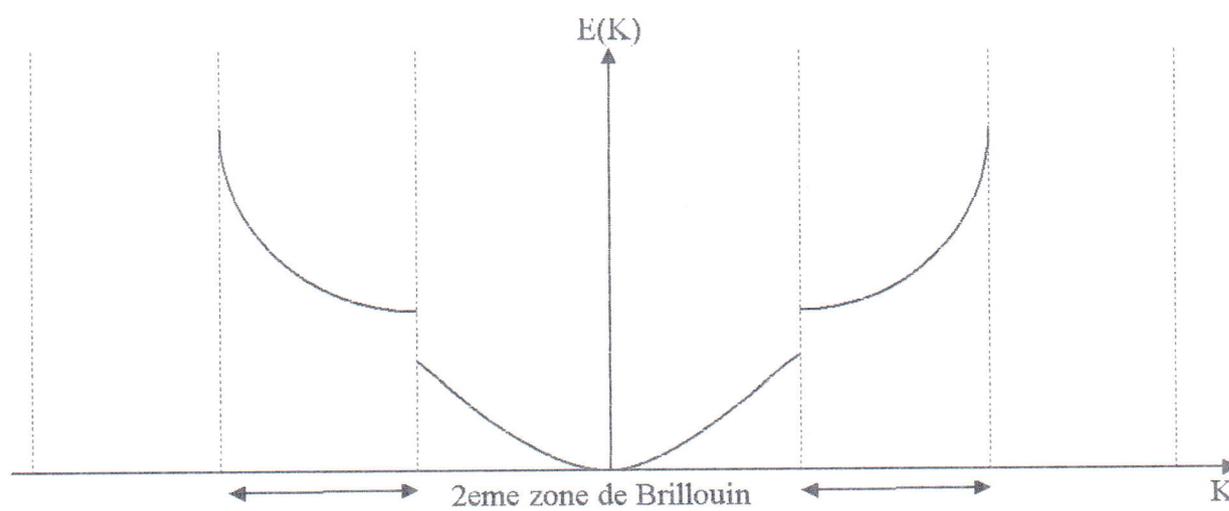
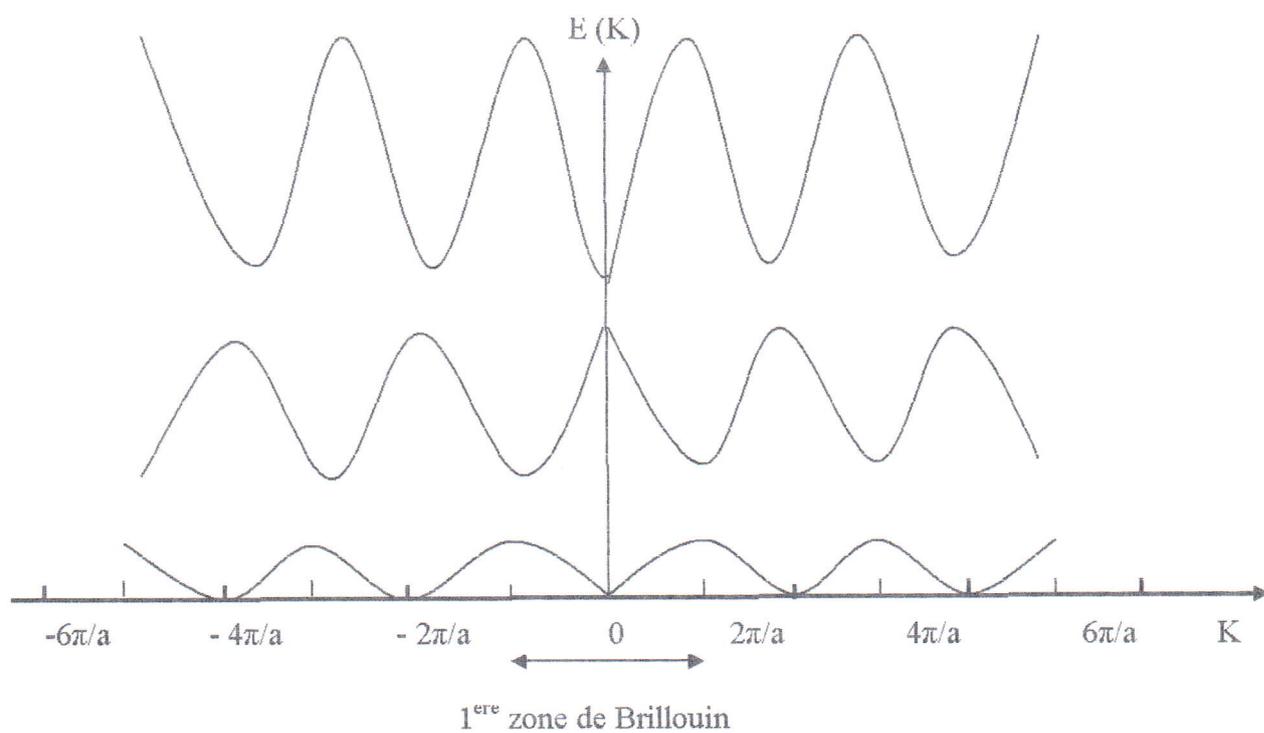


**Figure 1.3 :** Structure énergétique simplifiée :

- a) D'un électron complètement libre
- b) D'un électron dans un atome
- c) D'un électron dans un cristal.

Pour suivre la périodicité du potentiel cristallin voir figure 1.4. en quelques sorte, l'électron d'un cristal se comporte comme un électron libre pour toutes les valeurs de  $k$  ou les deux courbes sont confondues pour les valeurs de  $k$  proches des points de discontinuité  $k = \frac{n\pi}{a}$  l'énergie change d'une manière discontinue d'une valeur correspondante au sommet d'une bande autorisée à celle correspondante au bas de la bande autorisée suivante. La région comprise entre ces deux premiers points de discontinuité de l'énergie est dite la 1ere zone de Brillouin, la région entre les premiers et seconds points de discontinuités est dite la seconde zone de Brillouin et ainsi de suite voir Figure.1.4. [7].

# 1. STRUCTURE CRISTALLINE ET ZONE DE BRILLOUIN



**Figure 1.4 :** Schéma des zones périodiques de  $E(k)$ .

## 2. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX ET DENSITÉ D'ÉTAT

### 2.1. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX :

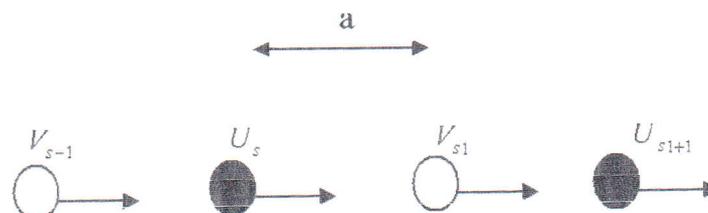
#### 2.1.1. Introduction :

Dans les cristaux les atomes s'organisaient pour former des structures cristallines bien définies, Si on se place à 0 K, les atomes sont fixés dans leurs positions d'équilibre.

Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre l'énergie d'une vibration quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). La physique classique suffira dans un premier temps à mettre en évidence les modes de vibration ; il s'agit en fait d'un problème de ressorts couplés [8].

#### 2.1.2. Cas d'un cristal 1D avec motif :

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure 3.1.



**Figure 2.1 : schéma du cristal 1D étudié.**

On suppose que les atomes « noirs » aient une masse  $\mu_1$  et on note  $V_s, V_{s-1} \dots$  leurs déplacements par rapport à leur position à l'équilibre. Les atomes « blancs » ont une masse  $\mu_2$  et on note par  $U_s, U_{s+1} \dots$  leurs déplacements de plus, on suppose que les atomes « blancs » et les atomes « noirs » sont couplés par une constante de rappel  $c$ . Si on suppose que chaque plan  $n$  n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$\mu_1 \frac{d^2 U_s}{dt^2} = c(V_s + V_{s-1} - 2U_s)$$

$$\mu_2 \frac{d^2 V_s}{dt^2} = c(U_s + U_{s+1} - 2V_s)$$

(2.1) et (2.2)

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

## 2. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX ET DENSITÉ D'ÉTAT

$$\begin{aligned} U_s &= U \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} e^{-i\omega t} \\ V_s &= V \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Ce qui, par substitution dans (3.1) et (3.2) conduit à :

$$\begin{bmatrix} 2c - M_1 \omega^2 - c(1 + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}}) \\ -c(1 + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}}) - 2c - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} U \\ V \end{bmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

Le système de deux équations linéaires à 2 inconnues n'a de solution non triviale que si le déterminant est nul, soit :

$$\mu_1 \mu_2 \omega^4 - 2c(\mu_1 + \mu_2) \omega^2 + 2c^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (2.5)$$

Des Deux Solution Du Polynômes en  $\omega^2$  sont données par :

$$\omega^2 = c \left[ \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos(qa))} \right] \quad (2.6)$$

les deux solutions de (3.6) sont :

$$\begin{aligned} \omega_+^2 &= 2c \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \\ \omega_-^2 &= \frac{C}{(M_1 + M_2)^2} q^2 a^2 \end{aligned} \quad (2.7) \text{ et } (2.8)$$

La 1ère solution correspond à la branche supérieure dans ce cas, on obtient en la reportant dans (2.4) que  $\frac{U}{V} = \frac{M_2}{M_1}$  / les atomes vibrent en opposition de phases (voir la figure 2.2).

Une vibration de ce type pourrait engendrée le champ électrique d'une onde lumineuse c'est pourquoi cette branche est appelée branche « optique ». [9]



**Figure 2.2 :** Vibrations transverses selon les branches acoustiques et optiques.

## 2. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX ET DENSITÉ D'ÉTAT

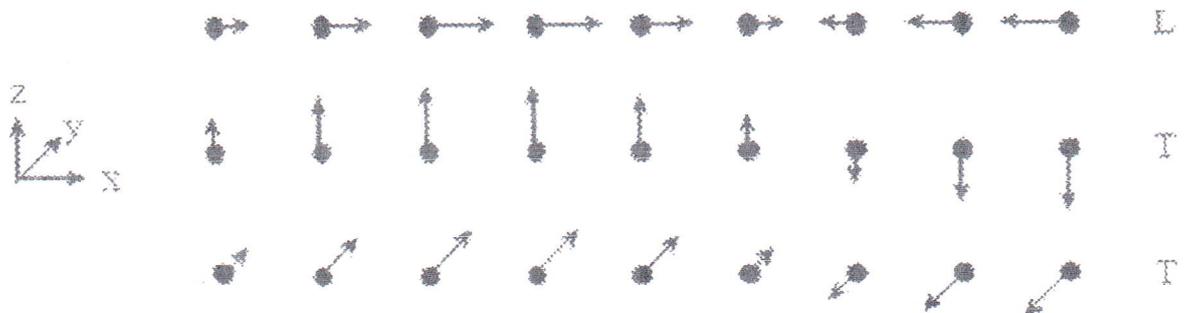
La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas  $\frac{U}{V} = 1$  et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique figure 2.2: c'est la branche « acoustique » dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence pour les grandes longueurs d'onde ( $qa \approx \pi$ ), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec  $M_1 > M_2$ ).

- Branche optique  $\omega_1^2 = \frac{2c}{M_2}$  (2.9)

- Branche acoustique :  $\omega_1^2 = \frac{2c}{M_1}$  (2.10)

### 2.1.3. Généralisation à un cristal 3D :

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustique et optique) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisée à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la figure (2.3).



**Figure 2.3 :** Le mode de vibration longitudinal et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et  $3(p-3)$  branches optiques.

### 2.1.4. Quantification de l'énergie :

Pour calculer l'énergie associée aux modes de vibration il faut faire le traitement quantique du réseau d'oscillateur harmonique couplé que constitue le réseau cristallin. Ce traitement est fait dans tous les ouvrages de mécanique quantiques (par exemple dans "Mécanique" C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, édition Hermann), les valeurs propres de l'Hamiltonien du système sont quantifiées et de la forme

## 2. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX ET DENSITÉ D'ÉTAT

---

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (2.11)$$

Où  $n$  : est un entier naturel et  $\omega$  : c'est la pulsation du mode considéré. L'énergie de chaque mode de vibration est donc quantifiée, le quantum d'énergie  $\hbar \omega$  qui sépare deux niveaux consécutifs est appelé phonon par analogie avec le photon qui désigne le quantum d'énergie lumineuse. Un phonon peut être assimilé à une particule d'énergie  $\hbar \omega$  et de vecteur d'onde  $q$ , c'est à dire le vecteur d'onde associé.

### Remarque :

Un phonon n'est pas une « vraie » particule. En effet, il n'a pas d'existence propre ; il existe que parce que le réseau existe et que les atomes vibrent, toute fois, il se comporte à l'intérieur du cristal comme une vraie particule et on le traite comme tel.

## 2. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX ET DENSITÉ D'ÉTAT

### 2.2. La densité d'état:

On peut souvent calculer les quantités qui sont des sommes pondérées sur les niveaux électroniques de diverses propriétés à un électron les quantités sont de la forme :

$$Q = 2 \sum_{n,k} Q_n(k) \quad (2.12)$$

Où pour chaque n, la somme porte sur tous les k permis conduisant à des niveaux physiquement distincts, c'est à dire, tous les k de la forme :

$$k = \sum_i^3 \frac{m_i}{M} b_i : m_i \text{ Entier} \quad (2.13)$$

Contenus dans une seule maille primitive.

À la limite d'un grand cristal, les valeurs permises (2.13) de k deviennent très proches les unes des autres et la somme peut être remplacée par une intégrale. Puisque le volume de

$$\text{l'espace des k par valeur permise de k est : } \Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (2.14)$$

À la même valeur que dans les cas des électrons libres, la prescription obtenue dans ce cas reste valable et l'on obtient.

$$q = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Q}{v} = 2 \sum_n \int \frac{dk}{(2\pi)^3} Q_n(k) \quad (2.15)$$

Où l'intégrale porte sur une maille primitive.

Si, comme c'est souvent le cas,  $Q_n(k)$ , alors, à nouveaux par analogie avec les cas des électrons libres, on peut définir une densité de niveau par unité de volume (ou densité de niveau tout court  $g(\xi)$  telle que q à la forme :

$$q = \int d\xi g(\xi) Q(\xi) \quad (2.16)$$

En comparant :  $q = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Q}{v} = 2 \sum_n \int \frac{dk}{(2\pi)^3} Q_n(k)$  avec

$$q = \int d\xi g(\xi) \phi(\xi) \text{ On obtient}$$

$$g(\xi) = \sum_n g_n(\xi) \quad (2.17)$$

où  $g_n(\xi)$  est la densité d'état de la n<sup>ième</sup> bande et elle est donnée par :

$$g_n(\xi) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\xi - \xi_n(k)) \quad (2.18)$$

## 2. NOTION SUR LES VIBRATIONS DES ATOMES DANS LES CRISTAUX ET DENSITÉ D'ÉTAT

---

Ou l'intégrale porte sur n'importe quelle maille primitive.

Une autre représentation de la densité de niveau peut être construite en remarquant que comme dans le cas des électrons libres

$$g_n(\xi)d\xi = \left\{ \frac{2}{v} x \right. \quad \text{Le nombre de vecteur d'onde permis dans la } n^{\text{ième}} \text{ bande l'intervalle d'énergie } [\xi, \xi + d\xi] \quad (2.19)$$

Le nombre de vecteurs d'onde permis dans la  $n^{\text{ième}}$  bande dans cet intervalle d'énergie est simplement le volume d'une maille primitive de l'espace des  $k$ , avec :

$$\xi \leq \xi_n(k) \leq \xi + d\xi \quad (2.20)$$

Divisé par le volume par vecteur d'onde permis [1] :

$$\Delta k = (2\pi)^3 / V \text{ Ainsi}$$

$$g_n(\xi)d\xi = \int \frac{dk}{4\pi^3} x \begin{cases} 1, & \xi \leq \xi_n(k) \leq \xi + d\xi \\ 0, & \end{cases} \quad (2.21)$$

#### 3. Méthodes de calculs

##### 3. I. Méthodes des ondes planes orthogonalisées(OPW):

L'approche qui consiste à combiner les oscillations rapides dans la région du cœur ionique avec le comportement interstitiel du type onde plane est la méthode des ondes planes orthogonalisées du à Herring [10]. Cette méthode n'utilise pas un potentiel de muffin-tin pour faciliter les calculs faisables, et a donc une valeur particulière si l'on insiste sur l'utilisation d'un potentiel qui ne soit pas très soigné. de plus, la méthode permet de mieux voir pour quoi l'approximation des électrons presque libres réussit remarquablement bien à prévoir les structures de bandes de plusieurs matériaux.

Nous commençons par distinguer explicitement les électrons de cœur de ceux de valence. Les fonctions d'ondes du cœur sont bien localisées autour des sites du réseau. En revanche, les électrons de valence peuvent être trouvés, avec une probabilité appréciable dans les régions interstitielles, on notre espoir est que leur fonction d'onde peut être représentée approximativement à l'aide d'un petit nombre d'onde plane.

La difficulté de l'approximation réside dans le fait que la représentation d'une fonction d'onde de valence par quelques ondes planes (comme dans les méthodes des électrons presque libres) échoue complètement à reproduire le comportement oscillatoire rapide requis dans la région du cœur.

Herring nota que ceci pouvait être réglé en utilisant non pas les ondes planes simples, mais plutôt des ondes planes orthogonalisées avec les niveaux de cœur dès le début. Ainsi, nous définissons l'onde plane orthogonalisée(OPW)  $\Phi_k$ , par:

$$\Phi_k = e^{ikr} + \sum_c b_c \psi_k^c(r) \quad (3.1)$$

Ou la somme porte sur tous les niveaux de cœur (indice C) de vecteur d'onde de Bloch k.

Les fonctions d'onde de cœur sont supposées connues (elles sont généralement prises comme étant des combinaisons des niveaux atomiques calculés par la méthode des liaisons fortes), et les constantes  $b_c$  sont déterminées en imposant à  $\Phi_k$  d'être orthogonale à tout niveau de cœur.

$$\int dr \psi_k^{c*}(r) \Phi_k(r) = 0 \quad (3.2)$$

Ce qui implique que:

$$b_c = - \int dr \psi_k^{c*}(r) e^{ikr} \quad (3.3)$$

La fonction  $\Phi_k$  des OPW possède les propriétés suivantes qui sont caractéristiques des fonctions d'ondes de valence.

### 3. METHODES DE CALCUL

---

1. Elle est, par construction orthogonale à tous les niveaux de cœur. Par conséquent, elle présente aussi les oscillations rapides requises dans la région du cœur. Ceci est particulièrement clair dans la relation (3.1), puisque les fonctions d'ondes  $\psi_k^c(r)$ ,

Intervenant dans les  $\Phi_k$ , elles-mêmes oscillent dans cette région.

2. Puisque les niveaux de cœur sont localisés autour des nœuds du réseau, le deuxième terme dans (3.1) est petit dans la région interstitielle, où  $\Phi_k$  est très proche d'une seule onde plane  $e^{ikr}$ .

Puisque l'onde plane  $e^{ikr}$  et les fonctions d'onde de cœur  $\psi_k^c(r)$  vérifient la condition de Bloch avec le vecteur d'onde  $k$ , il en sera de même pour les  $\Phi_k$  d'OPW. On peut donc chercher un développement des états propres électroniques réels de l'équation de Schrödinger sous la forme de combinaisons linéaires des OPW.

$$\psi_k = \sum_k c_k \Phi_{k+K} \quad (3.4)$$

On peut déterminer les coefficients  $C_k$  dans (3.4) et les énergies  $\xi(K)$  en insérant la relation (3.4) dans l'expression (principe variationnel)

$$E[\psi] = \frac{\int (\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\psi(r)|^2 + u(r)|\psi(r)|^2) dr}{\int |\psi(r)|^2 dr} \quad (3.5)$$

Les dérivées de l'expression obtenue par rapport à tous les  $C_k$  forment un système d'équations linéaires et sa solution non triviale donne les  $\xi(K)$ . Le potentiel cristallin  $U(r)$  interviendra dans le problème séculaire ainsi obtenu uniquement par l'intermédiaire de ses éléments de matrice d'OPW

$$\int \Phi_{k+K}^*(r) U(r) \Phi_{k+K}(r) dr \quad (3.6)$$

La méthode des OPW doit son succès au fait que, même si les éléments de matrice d'onde planes de  $U$  sont grands, les éléments de matrice d'OPW s'avèrent beaucoup plus petits. Par conséquent, bien qu'il soit sans espoir d'essayer d'obtenir une convergence en développant  $\psi_k$  en ondes planes. La convergence du développement sur les OPW est beaucoup plus rapide.

En pratique, la méthode des OPW est employée de deux façons très différentes. D'une part, on peut mener numériquement des calculs d'OPW en utilisant les méthodes ab initio en commençant avec un potentiel atomique.

D'autre part, on rencontre fréquemment des « calculs » de structure de bande qui ne sont rien d'autre que la théorie des électrons presque libres, dans laquelle les coefficients de fourrier  $U_k$  du potentiel sont traités comme des paramètres ajustables plutôt que des quantités connues.

### 3. METHODES DE CALCUL

---

Les  $U_k$  sont déterminés en comparant les bandes d'électrons presque libres soit aux données expérimentales soit aux bandes calculées en détail par d'autres méthodes plus réalistes (par exemple la méthode KKR).

Il n'est pas certain, cependant que l'approche des OPW soit la meilleure façon de réduire le vrai problème d'un électron dans un potentiel périodique à un calcul du type électrons « presque libre ». une méthode plus systématique d'étudier ce problème est fournie par les méthodes pseudos potentiels.

#### 3.2. Pseudopotentiel:

On peut facilement résoudre l'équation de Kohn – Sham [11] pour un atome. La densité de charge est obtenue pour un système sphérique de cette façon, on ramène le problème à une dimension. Le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation peuvent être calculés itérativement d'une manière auto-cohérente.

A trois dimensions, ou il y a un ensemble d'atomes, ce problème devient très compliqué, par exemple, dans le cas d'un atome à multi électrons, la liaison noyau – électron est plus étroite, les électrons de cœur sont enfermés à l'intérieur d'un rayon de 0,01 (Å) tandis que les électrons de valence sont étendus jusqu'à 1-5 (Å). Donc, les orbitales de cœur sont plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont très difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. L'idée introduite par Fermi en 1934[12], est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo potentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système (noyau + électron) mais [(noyau + électron de cœur) + (électrons de valence) = ion + électrons de valence], on cherche donc à remplacer un potentiel d'électrons-noyaux par un potentiel plus faible qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur.

Les pseudos potentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé à des valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , où  $r_c$  est le paramètre qui désigne la région de cœur ionique (noyau + électron de cœur). Autrement dit, le pseudo potentiel d'un atome est caractérisé par :

- Le pseudo potentiel est relié uniquement avec les électrons de valence.
- La valeur propre qui correspond à l'électron de valence est identique à la valeur propre du potentiel total
- Les fonctions d'onde sont identiques aux fonctions d'ondes du potentiel total.

### 3. METHODES DE CALCUL

Ces fonctions d'onde (les fonctions propres), appelées pseudo fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur exige d'avoir la plus grande transférabilité possible pour obtenir une bonne construction du pseudo potentiel, c'est-à-dire qu'elles soient utilisables dans un plus grand nombre possible de systèmes c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents.

#### 3.2.1. La construction de Philips-Kleinman :

L'approche du pseudo potentiel prend ses origines dans la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [10], dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur  $\varphi_c$ .

$$\Phi_{OPW}(K+G) = \Phi_{PW}(K+G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | (K+G) \rangle \varphi_c \quad (3.7)$$

Où  $\Phi_{PW}$  est une onde plane,  $\Phi_{OPW}$  l'onde plane augmentée correspondante, la somme est sur tous les états du cœur et des atomes, ainsi l'indice d'atome dans  $\varphi_c$  a été supprimé

Un pseudo potentiel peut être construit de la façon suivante :

Considérons H comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du cœur et de valence  $\varphi_c$  et  $\varphi_v$  :

$$H \varphi_c = \xi_c \varphi_c \quad (3.8)$$

$$H \varphi_v = \xi_v \varphi_v \quad (3.9)$$

Maintenant considérons les pseudo-états

$$\varphi_v^{ps} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc} \varphi_c \quad (3.10)$$

Avec

$$a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps} \rangle \quad (3.11)$$

Appliquons H, nous obtenons

$$H | \varphi_v^{ps} \rangle = \xi_v | \varphi_v \rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} | \varphi_c \rangle = \xi | \varphi_v^{ps} \rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} (\xi_c - \xi_v) | \varphi_c \rangle \quad (3.12)$$

Où  $\xi_c$  et  $\xi_v$  sont respectivement les valeurs propres de cœur et de valence. Ainsi, en utilisant la définition de  $a_{vc}$  :

$$[H + \sum_{\alpha c} (\xi_c - \xi_v) | \varphi_c \rangle \langle \varphi_c | ] \varphi_v^{ps} = \sum_v^{ps} \varphi_v^{ps} \quad (3.13)$$

Les pseudo états satisfont donc l'équation de Schrödinger avec la nouvelle forme du potentiel:

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\xi_v - \xi_c) | \varphi_c \rangle \langle \varphi_c | \quad (3.14)$$

### 3. METHODES DE CALCUL

---

Ou  $V^R$  diffère du terme d'un potentiel normal du fait qu'il dépend de l'énergie  $\xi_v$ .

L'addition de  $V^R$  au potentiel original  $V$ , contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudo-potentiel de Philips-Klein man [13]  $V^{pk}$  :

$$V^{pk} = V + V^R \quad (3.15)$$

A l'extérieur de la région du cœur,  $V^{pk}$  devient égal à  $V$  puisque les fonctions d'ondes du cœur disparaissent. Ainsi, il y a quelques valeurs de rayons  $r_c$  autour d'un atome pour le quels la contribution de ce même atome à  $V^R$  est négligeable.

De plus, la construction est linéaire dans le sens qu'il y a une contribution additive séparée et indépendante de la part de chaque atome  $\alpha$ . ceci est important puisque la contribution

Répulsive est additive dans le cœur.

Le pseudo potentiel est généralement plus faible que le potentiel d'origine, donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudos fonctions d'ondes.

#### **3.2.2. Le pseudo potentiel à norme conservée :**

L'efficacité et la sophistication des pseudos potentiels se sont développées considérablement depuis la construction de Philips-Klein man. Cette évolution a été motivée en vue des buts suivants :

- Décrire les pseudos fonctions d'ondes par un nombre fini d'ondes planes avec les quelles une bonne convergence est obtenue.
- Augmenter leur transférabilité ; qui signifie qu'un pseudo potentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitudes.
- Reproduire avec le pseudo densité de la charge (la densité de charge construite en utilisant les pseudos fonctions d'onde) la densité de charge de valence aussi exactement que possible.

Le concept de la norme conservé [14] Starkloff et Joannopoulos [15] a permis la réconciliation du conflit de ces deux derniers buts.

Avec les pseudopotentiels à norme conservée, les pseudos fonctions d'ondes (et potentiel) sont construites de façon à être égales aux fonctions d'ondes de valence exactes (et potentiel) en dehors d'un certains rayon du cœur  $r_c$ .

A l'intérieur de  $r_c$ , les pseudos fonctions d'ondes diffèrent des vraies fonctions d'ondes, mais la norme est contrainte d'être la même.

Ceci se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (3.16)$$

### 3. METHODES DE CALCUL

---

Ou les fonctions d'ondes se rapprochent au références atomiques et ou la symétrie sphérique est imposée. Bien sur, la fonction d'onde et la valeur propre sont différentes pour le différent moment L.

Une mesure de la transférabilité est conditionnée par les dérivées logarithmique à  $r_c$  de tous les électrons et par les pseudos fonctions d'ondes,  $\varphi$  et  $\varphi^{ps}$ .

Légalité imposée pour  $r < r_c$  assure que les dérivées logarithmiques à  $r_c$  sont aussi égales pour la configuration atomique d'origine :

$$\frac{1}{\varphi^{ps}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{ps}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (3.17)$$

La transférabilité est alors définie pour la rangée de l'énergie E pour laquelle l'équation précédente est prise. Cependant, en utilisant le théorème de Green nous avons,

$$\frac{-\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E) \quad (3.18)$$

Cette méthode à été établie par Hamann en 1979[16] et affinée par Bachelet, Hamann Schlüter(BHS) en 1982 [17]. ces derniers calculent les pseudos potentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique. En 1980, Kerker [18] présente une autre approche qui donne des simples représentations analytiques des pseudos fonctions d'ondes à l'intérieur du rayon  $r_c$ .

La méthode de calcul de BHS a été très efficace, car elle a séparé les calculs ab initio de la génération des pseudos potentiels.

La procédure de base de BHS utilisée pour la construction des pseudos potentiels à norme conservée. L'exactitude, la transférabilité et l'efficacité du pseudo potentielle,  $V^{ps}$ , sont testées en comparant les calculs atomiques effectués par le pseudo potentiel et avec ceux utilisant l'ensemble des électrons dans plusieurs configurations.

La transférabilité du pseudo potentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. la façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo potentiel est de réduire le rayon de coupure des fonctions d'ondes. Mais il existe un ensemble de testes auxquels doit satisfaire le pseudo potentiel et qui donnent une bonne idée de sa qualité.

- **Test sur les propriétés de diffusion**

On compare les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes tous électrons et des pseudos-fonctions d'onde de l'équation (3.17) en fonction de l'énergie  $\xi$  au rayon  $r_0 \geq r_c$  pour des énergies de l'ordre des énergies de valence. cette égalité donne une idée de la qualité des propriétés de diffusion du pseudo potentiel. de façon pratique, ces dérivées logarithmiques doivent s'accorder sur une intervalle d'énergie d'environ  $\pm 2RY (\pm 1 \text{Hartree})$  ou les états de valence forment des bandes de Bloch autour des valeurs propres atomiques de valence.

### 3. METHODES DE CALCUL

---

- **Test sur les énergies d'excitation**

On compare les résultats tous électrons et pseudo potentiel en calculant des énergies

Atomique d'excitation. les énergies d'ionisation ou d'excitation sont données par :

$$E_{ba}^M = E^{tot-M}(f_i^b) - E^{tot-M}(f_i^a) \quad (3.19)$$

Où M indique soit le calcul pseudo potentiel (M=PS), soit le calcul tous électrons (M=AE), soit

Le Calcul cœur gelé (M=FC),  $f_i^b$  et  $f_i^a$  sont les nombre d'occupation des orbitales dans l'état excité et fondamental respectivement.

Les erreurs dues à l'utilisation d'un pseudo potentiel :

$$\Delta E_{ba}^{ps} = E_{ba}^{ps} - E_{ba}^{AE} \quad (3.20)$$

Doivent être comparées aux erreurs dues à l'utilisation d'une approximation cœur gelé dans un calcul tous électrons :

$$\Delta E_{ba}^{FC} = E_{ba}^{FC} - E_{ba}^{AE} \quad (3.21)$$

C'est-à-dire des états propres qui n'ont pas de signification physique et dont l'énergie va souvent se nichier près du niveau de fermi. Elles dépendent beaucoup de la partie locale choisie et il est donc nécessaire de tester leur existence et des faire disparaître le cas échéant.

Les relations de BHS et Kerker ont été modifiées pour améliorer les pseudos potentiels

Resultants, en termes de transférabilité et d'efficacité (Vanderbit [19], Shirley et al. [20], Rappe et al. [21], Troullier et Martins [22], voir également Kresse et al [23]). fondamentalement, ces modifications d'onde (et donc du bon pseudo potentiel) avec  $r_c$ .

#### **3.2.3. Les pseudos potentiels ultra-lisses (le formalisme) :**

En 1990 Vanderbilt [19] (Laasnnen et al [24]) a proposé un nouveau concept de la norme conserver, dans cette nouvelle approche, les pseudos fonctions d'onde sont supposées être égales aux fonctions d'onde de tous les électrons à l'extérieur de  $r_c$ , elles sont les plus lisse possible. Afin de réaliser ceci, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée.

Ceci introduit quelques complications, il est possible de diminuer l'énergie au maximum des ondes planes utiles pour les calculs, en particulier une grande valeur de  $r_c$  peut être utilisée dans cette nouvelle approche. la complication qui en résulte est double. D'un côté, comme les pseudos fonctions sont égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons (ils ont

### 3. METHODES DE CALCUL

donc la même norme) dans la région interstitielle, mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de  $r_c$ , elles sont nécessairement non normalisées. Ceci introduit un recouvrement non trivial dans l'équation séculaire, d'un autre côté, le pseudo densité de charge n'est pas obtenue par le calcul de  $\sum \varphi^* \varphi$  comme c'était le cas avec des pseudos potentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme plus grand a donc besoin d'être ajouté dans la région du cœur. Une autre conséquence, moins importante cependant est la relaxation de la norme conservée qui entrainera faible transférabilité des pseudos potentiels. Cependant, les pseudos potentiels de Vanderbilt ont été utilisés dans des calculs à grande échelle, pour lesquels le cout de génération des pseudos potentiels est négligeable comparé au cout du calcul total. Dans l'approche de Vanderbilt l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[rho] + E_{ii} \quad (3.22)$$

Où T est l'opérateur énergie cinétique,  $V^L$  la composante locale du pseudo potentiel,  $V^{NL}$ , est :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} |B_n \rangle \langle B_m| \quad (3.23)$$

Où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudo potentiel est caractérisé par les fonctions  $B_m$ , les coefficients  $D_{nm}^{(0)}$  et la composante locale  $V^L(r)$ .

La partie angulaires des  $B_m$ , est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales du temps (typiquement 1 ou 2 utilisées pour chaque  $l_m$ ) disparaissent en dehors du cœur  $r_c$ .

Comme nous l'avons déjà signalé, le pseudo densité de charge est donné par le carré des pseudos fonctions d'ondes plus une contribution à l'intérieur des sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{nm} \phi_{nm}(r) \langle \varphi_j | B_n \rangle \langle B_m | \varphi_j \rangle] \quad (3.24)$$

Où les  $\phi_{nm}(r)$  sont les fonctions locales déterminées durant la génération du pseudo potentiel. Appliquons le principe variationnel aux trois équations précédentes, l'équation séculaire est

$$H | \varphi_j \rangle = \xi_j S | \varphi_j \rangle \quad (3.25)$$

Avec

$$H = T + V_{XC}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |B_n \rangle \langle B_m| \quad (3.26)$$

Et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |B_n \rangle \langle B_m| \quad (3.27)$$

Où 1 indique l'opérateur identité et

### 3. METHODES DE CALCUL

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r \phi_{nm}(r) \quad (3.28)$$

Est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par  $r_c$ . Les  $D_{nm}$  sont les  $D_{nm}^{(0)}$  avec un terme d'écran :

$$D_{nm} = D_{nm}^0 + \int_{\alpha} V(r) \phi_{nm}(r) \quad (3.29)$$

Où  $V$  indique le potentiel local, donné par le pseudo potentiel local plus les potentiels d'échange et de corrélation et celui de Hartree.

#### **3.2.4. les pseudos potentiels ultra-lisses (la génération) :**

L'approche de Vanderbilt pour générer des pseudos potentiels ultra-mous commence avec les calculs effectués pour tous les électrons dans une configuration de référence. Pour chaque moment angulaire, une base (typiquement de 1 à 3) d'énergie de référence,  $E_{lj}$ , est choisie engendrant la rangée sur laquelle les états de bande seront calculés.

L'équation de Schrödinger radiale est alors avec  $r_c$  à chaque  $E_{lj}$ , donnant des solutions

$$\varphi_{lmj} = U_{lj} Y_{lm}(r) \quad (3.30)$$

Pour chaque  $lmj$ , une fonction d'onde lisse

$$\phi_{lmj}(r) = U_{lj}(r) Y_{lm}(r) \quad (3.31)$$

Est générée pour une contrainte fortement lissée à  $\varphi_{lmj}$  en  $r_c$  est déterminé.

Par la suite les orbitales :

$$|x_{lmj}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)] |\phi_{lmj}\rangle \quad (3.32)$$

Sont construites comme  $\phi$  et  $V^L$  sont respectivement égaux à  $\varphi$  satisfait l'équation de Schrödinger à  $E_{lj}$ .  $x$  est nulle à l'extérieur de  $r_c$ . à présent les  $\phi_{nm}(r)$  peuvent être construites puisque nous savons qu'elles doivent être prises en compte pour évaluer la différence entre la vraie densité de charge et  $\phi, \phi^*$ .

$$\phi_{nm}(r) = \phi_n^*(r) \phi_m(r) - \phi_n^*(r) \phi_m(r) \quad (3.33)$$

Où  $n$  et  $m$  sont pris sur tous les  $lmj$ . En pratique, le lissage doit être appliqué aux  $\phi_{nm}$  dans le but de faciliter l'utilisation de calcul des densités de charge. si ceci est réalisé, le lissage est construit pour préserver les moments des  $\phi_{nm}$  d'origine de la même façon, nous pouvons construire le  $|B_n\rangle$  :

$$|B_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |x_{nm}\rangle \quad (3.34)$$

### 3. METHODES DE CALCUL

Avec

$$B_{nm} = \langle \phi_n | \chi_m \rangle \quad (3.35)$$

Les composantes résultantes du pseudo potentiel,  $V^l$  et  $D_{nm}$ , sont déterminées par l'identité

$$[T+V+\sum_{mn} D_{nm} |B_n \rangle \langle B_m|] \phi_n = E_n [1+\sum_{mn} q_{nm} |B_n \rangle \langle B_m|] \phi_n \quad (3.36)$$

Qui sont retenues si

$$D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm} \quad (3.37)$$

Une importante particularité de ce pseudo potentiel est le fait que comme les procédés d'interactions sont auto-cohérents, la contribution de l'augmentation de charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde. Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudo potentiel. On peut estimer que le pseudo potentiel se développe durant le calcul.

Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de  $r_c$  (donnant des pseudos potentiels très lisses), qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans l'exactitude du calcul.

#### 3.2.5. Les pseudos potentiels de Troullier et Martins :

N.Troullier et J.L.Martins[22] ont proposé une paramétrisation pour des pseudo potentiels à norme conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudo fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme  $r^l$  pour les petits  $r$  et ne possède pas de nœuds

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & , r \geq r_d \\ r^l \exp(p(r)), & r \leq r_d \end{cases} \quad (3.38)$$

Ou

$$P(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (3.39)$$

Les sept coefficients du polynôme  $P(r)$  sont déterminés à partir sept conditions suivantes :

-(i) conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 \ln \int_0^{r_d} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_d} |R_l^{AE}|^2 r^2 dr \quad (3.40)$$

-(ii)-(vi). la continuité de pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à  $r_d$  :

$$P(r_d) = \ln \left[ \frac{p(r_d)}{r_d^{l+1}} \right] \quad (3.41)$$

### 3. METHODES DE CALCUL

$$P(r_d) = \ln \left[ \frac{p(r_d)}{r_d^{l+1}} \right] \quad (3.41)$$

$$P'(r_d) = \frac{P''(r_d)}{P'(r_d)} - \frac{l+1}{r_d} \quad (3.42)$$

$$P''(r_d) = 2V_{AE}''(r_d) - 2\xi_l - 2 \frac{(l+1)}{r_d} P'(r_d) - [P'(r_d)]^2 \quad (3.43)$$

$$P^{(3)}(r_d) = 2V_{AE}'(r_d) + 2 \frac{(l+1)}{r_d^2} P'(r_d) - 2 \frac{(l+1)}{r_d} P''(r_d) - 2P'(r_d)P''(r_d) \quad (3.45)$$

$$P^{(4)}(r_d) = 2V_{AE}''(r_d) - 4 \frac{(l+1)}{r_d^3} P'(r_d) + 4 \frac{(l+1)}{r_d^2} P''(r_d) - 2 \frac{(l+1)}{r_d^2} P^{(3)}(r_d) - 2[P''(r_d)]^2 - 2P'(r_d)P^{(3)}(r_d) \quad (3.46)$$

-(vii) la courbure nulle du pseudo potentiel à l'origine

$$V_{scr,l}'' = 0 \quad (3.47)$$

$$c_2^2 + c_1(2l+5) = 0 \quad (3.48)$$

Ces sept conditions pour le but d'obtenir un pseudo potentiel bien lisse.

#### 3.3. La méthode des ondes planes augmentées :

La méthode APW (Augmented plane wave method) a été introduite par Slater en 1937 [25] [26] l'idée de base est de diviser l'espace en sphères continues entourant chaque atome et une région interstitielle entre ces sphères. Le potentiel est moyenné sphériquement en estimant que chaque centre d'atome est pris comme centre de la sphère et un volume moyen à l'intérieur de la région interstitielle.

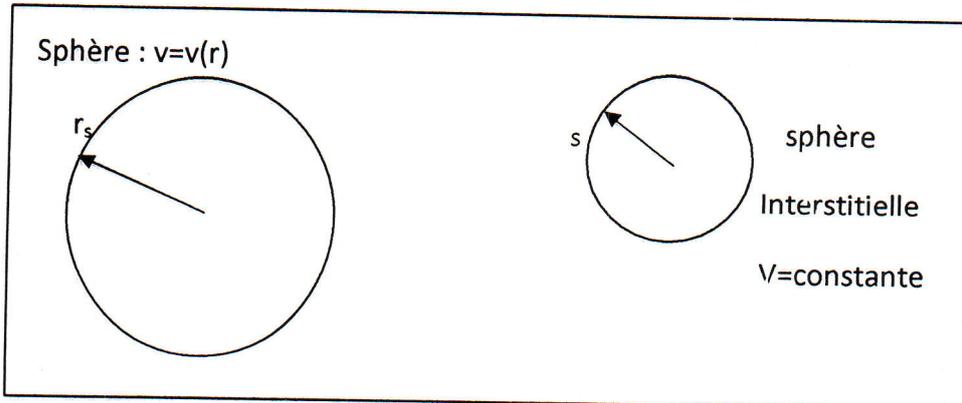
Alors le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(r \rightarrow) = \begin{cases} V(r), & r < r_s \\ 0, & r > r_s \end{cases} \quad (3.49)$$

La solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères est obtenue par la transformation en coordonnées sphériques avec séparation des variables radiales et angulaires.

Les fonctions propres sont données par le produit de la fonction radiale  $U_l(r)$  et les harmoniques sphériques  $Y_{lm}(r)$ . dans la région interstitielle le potentiel est supposé constant et les solutions sont des ondes planes.

### 3. METHODES DE CALCUL



**Figure 3.1 :** le potentielle muffin-tin

Une conséquence du choix du potentiel est que les fonctions d'ondes vont être écrites dans deux bases différentes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(G + k)r] \\ \varphi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (3.50)$$

Ou G : est un vecteur du réseau réciproque

$Y_{lm}$  : sont des harmoniques sphériques ;

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire

Une fois cette base est définie la solution correspondante à un potentiel quelconque doit être représentée comme une superposition des fonctions de cette base.

Notons que l'origine des coordonnées sphérique est prise au centre des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique.  $U_l(r)$  sont des fonctions radiales, solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{du_l}{dr} \right] + \left[ \xi - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] u_l(\xi, r) = 0 \quad (3.51)$$

La solution  $U_l(r)$  dépend de l'énergie  $\xi$  de l'état considéré comme paramètre. Les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées car il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (3.51) pour chaque valeur de  $\xi$  est une seule condition aux limites. Donc il n'y a aucune condition imposée au paramètre  $\xi$  et les coefficients  $A_{lm}$  sont aussi arbitraires.

### 3. METHODES DE CALCUL

La recherche des coefficients  $A_{lm}$ , se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT.

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

$$\text{Exp } i[K \rightarrow + g \rightarrow] r \rightarrow = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^l j_l(|K \rightarrow + g \rightarrow|) y_{lm}(\theta, \varphi) y_{lm}^*(\theta_g, \varphi_g) \quad (3.52)$$

Ou

$|K \rightarrow + g \rightarrow|, (\theta_g, \varphi_g)$ : sont les coordonnées sphériques du vecteur  $(K \rightarrow + g \rightarrow)$

$j_l(x)$  : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Insérons l'équation (3.52) dans l'équation (3.50) en faisant  $r=r_s$  et  $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$  (rappelons que  $r_s$  représente le rayon de la sphère MT), on peut déterminer les coefficients  $A_{lm}$  :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R) y_{lm}^*(K+G) \quad (3.53)$$

Donc les solutions prenant la forme:

$$\varphi_g^{(2)}(r \rightarrow) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l \frac{j_l(|K \rightarrow + g \rightarrow| r_s \rightarrow)}{u_l(\xi, r_s)} u_l(\xi, r) Y_{lm}(\theta, \varphi) y_{lm}^*(\theta_g, \varphi_g) \quad (3.54)$$

Les solutions (3.50) est appelée l'onde plane augmentée, elle satisfait la condition de périodicité de Bloch. A l'intérieur des sphères elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier.

Pour résoudre le problème, la solution de l'équation de Schrödinger va être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées :

$$\psi_{K \rightarrow} = \sum_{g \rightarrow} b_{g \rightarrow} \varphi_g^{(2)}(r \rightarrow) \quad (3.55)$$

Les coefficients peuvent être déterminés en imposant à la fonction de satisfaire l'équation de Schrödinger, le calcul de l'énergie  $\xi$  se fait par la méthode variationnelle : on choisit la fonctionnelle  $\Lambda$  donnée par :

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \xi \psi \psi^*) dr \rightarrow \quad (3.56)$$

Ou

$$L = \nabla \psi^* \nabla \psi + U \psi^* \psi \quad (3.57)$$

Et de sa minimisation, on obtient les valeurs propres de l'équation de Schrödinger.

### 3. METHODES DE CALCUL

Substituons (3.55) dans (3.57) on obtient la forme quadratique des coefficients  $b_{\vec{g}}$ .

Par minimisation de la fonctionnelle  $\Lambda$  ( $\delta \Lambda = 0$ ), on arrive à un système d'équations algébriques linéaires et homogènes :

$$\sum_{\vec{g}} (L_{\vec{g}\vec{g}} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}}) b_{\vec{g}} = 0 \quad (3.58)$$

La condition d'existence de solutions pour ce système conduit à une équation séculaire qui donne les valeurs propres  $\xi$  en fonction de  $\vec{K}$

$$\det \left| L_{\vec{g}\vec{g}} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}} \right| = 0 \quad (3.59)$$

Avec

$$L_{\vec{g}\vec{g}} = \int_{\Omega_0} (\nabla \varphi_{\vec{g}} \nabla \varphi_{\vec{g}} + U \varphi_{\vec{g}}^* \varphi_{\vec{g}}) dr^{\rightarrow} \quad (3.60)$$

Et

$$S_{\vec{g}\vec{g}} = \int \varphi_{\vec{g}}^* \varphi_{\vec{g}} dr^{\rightarrow} \quad (3.61)$$

Dans les équations (3.59) et (3.60) l'intégration dans le volume  $\Omega_0$  se fait en deux étapes :

L'intégration dans le volume  $(\Omega_0 - \Omega_b)$  en dehors de la sphère et l'intégration dans le volume  $(\Omega_b = \frac{4}{3}\pi r_b^3)$  à l'intérieur de la sphère.

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_b} (\nabla \varphi_{\vec{g}}^{(2)*} \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(2)} - \varepsilon \varphi_{\vec{g}}^{(2)*} \varphi_{\vec{g}}^{(2)}) dr^{\rightarrow} = [(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}) - \varepsilon] \left\{ \delta_{\vec{g}\vec{g}} - \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \frac{h(|g^{\rightarrow} - g'^{\rightarrow}|) r_b}{|g^{\rightarrow} - g'^{\rightarrow}|} \right\} \quad (3.62)$$

La formule de Green nous permettra de passer d'une intégrale de volume à une intégrale de surface et on écrit :

$$\int_{\Omega_b} \left\{ \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(1)} + (u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \varphi_{\vec{g}}^{(1)} \right\} dr^{\rightarrow} = \int_{\Omega_b} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} (-\nabla^2 + u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}}^{(1)} dr^{\rightarrow} + \int_{\varepsilon} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(1)} dr^{\rightarrow} \quad (3.63)$$

Où  $\varepsilon$  est la surface de la sphère.

$$F = \nabla \psi^* \nabla \psi + [V(r^{\rightarrow}) - \varepsilon] \psi^* \psi \quad (3.64)$$

Selon la méthode variationnelle l'équation (3.64), l'intégrale de volume dans l'équation (3.57) s'annule et à l'aide de l'équation (3.53), l'intégrale de surface peut être exprimée sous la forme :

### 3. METHODES DE CALCUL

$$\frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) p_l(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}}) j_l(|K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}|r_b^{\rightarrow}) j_l(|K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}|r_b^{\rightarrow}) L_l(\varepsilon, r_b^{\rightarrow}) \quad (3.65)$$

Ou

$P_l(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}})$  : est le polynôme de Legendre

$\theta_{\vec{g}\vec{g}}$  : est l'angle entre les vecteurs  $(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})$  et  $(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})$

$$L_l(\varepsilon, r^{\rightarrow}) = \left\{ \frac{d}{dr} \ln R_l(\varepsilon, r^{\rightarrow}) \right\} r^{\rightarrow} = r_b^{\rightarrow}$$

Ajoutons (3.62) à (3.65), on obtient une expression pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (3.59)

$$(L_{\vec{g}\vec{g}} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}}) = [(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}) - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}} \quad (3.66)$$

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}} = \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} (-[(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}) - \varepsilon] j_l(|g^{\rightarrow} -$$

$$g^{\rightarrow}|r_b^{\rightarrow}) + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) p_l(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}}) j_l(|K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}|r_b^{\rightarrow}) j_l(|K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow}|r_b^{\rightarrow}) L_l(\varepsilon, r_b^{\rightarrow})) \quad (3.67)$$

Dans la notation de l'équation (3.66) et (3.67) le système d'équation (3.58) prend la forme :

$$[(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})^2 - \varepsilon] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (3.68)$$

Les coefficients  $b_{\vec{g}}$  et par conséquent les fonctions d'ondes peuvent être déterminés à partir du système d'équations homogène et linéaire (3.68), en annulant le déterminant de cette équation, on obtient une équation séculaire (3.59) qui prend dans la notation des équations (3.66) et (3.67) la forme suivante :

$$\det |[(K^{\rightarrow} + g^{\rightarrow})^2 - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}}| = 0 \quad (3.69)$$

L'équation (3.69) est utilisée pour trouver le spectre des valeurs propres d'énergie de l'électron  $\xi(\vec{K})$ . afin de trouver  $\xi(\vec{K})$ , on donne une valeur à  $\vec{K}$ , puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de  $\xi$  donnée, puis on fait varier  $\xi$  pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de  $\xi$  trouvées pour les différentes valeurs de  $\vec{K}$  forment ainsi la relation de dispersion  $\xi(\vec{K})$ .

### 3. METHODES DE CALCUL

---

#### 3.3.1. La méthode linéaire des ondes planes augmentées :

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) [27] dérive de la méthode APW ; mais cette dernière a rencontré quelques difficultés parmi ces difficultés on trouve :

\*dans le cas où le paramètre  $\xi_l$  est fixe plutôt que variationnel les APW sont solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour  $E = \xi_l$ , ceci signifie que les énergies à un point ( $\vec{K}$ ) donné ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation de l'Hamiltonien.

\*dans la relation (3.53) les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme U au dénominateur.

Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie  $\xi$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction U s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

\*l'utilisation d'un potentiel du cristal est une tâche très difficile, car les bandes ont des caractères d'orbitales très différents dans les sphères, donc elles leur correspondent des potentiels effectifs différents, ceci diffère de la moyenne sphérique utilisée dans la détermination des fonctions radiales.

##### 3.3.1.1. Principe de la méthode FP-LPW :

En 1975 Anderson a posé la méthode LAPW [30] pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en modifiant les fonctions de la base. A l'intérieur des sphères, il a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l$  et les fonctions d'ondes planes sont définies comme dans la méthode APW, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \exp[i(K + G)r] \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (3.70)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (4.71)$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de même nature qu' $A_{lm}$ .

Si  $E_l$  diffère un petit peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, alors on peut écrire :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (3.72)$$

### 3. METHODES DE CALCUL

---

Malgré que la méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de sphère MT. Elle perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'ondes très correctement. Les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de  $(\epsilon_l - E_l)^2$  et de  $(\epsilon_l - E_l)^4$ .

#### 3.3.1.2 Les énergies de linéarisation $E_l$

La méthode LAPW dérive de la méthode APW et réduit à elle essentiellement lorsque  $E_l$  est égale à l'énergie de bande  $\epsilon_l$ , en plus les erreurs sur les fonctions d'ondes comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de  $(\epsilon_l - E_l)^2$  et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(\epsilon_l - E_l)^4$ . Ceci indique le meilleur choix de paramètre  $E_l$  doit être au centre de la bande ou on veut obtenir de bons résultats. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$ . Et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas la présence des états de cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème et les calculs vont échouer (pour les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides). Cependant les fonctions augmentées  $U_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  et  $\tilde{U}_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire  $L$ .

#### 3.3.1.3. Représentation de la densité de charge et du potentiel :

La résolution des équations de Kohn-Sham [11], nécessite un bon choix du potentiel effectif, qui contient le terme coulombien  $V_c(r)$  et le terme d'échange et de corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons (Full-Potentiel) [29]

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (3.73)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge :

1. Possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères.
2. Possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle
3. La densité est une quantité réelle.
4. La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par opération de symétrie).

#### \*le potentiel Coulombien :

Le terme Coulombien est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire.

$V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

### 3. METHODES DE CALCUL

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.74)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [27].

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (3.75)$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel  $J_l$ .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{G_r} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (3.76)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (3.77)$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  est la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.78)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (3.79)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (3.80)$$

$K_v(r)$ , sont les harmoniques sphériques symétrique (les harmoniques du réseau).

Donc ;

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (3.81)$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left( \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v \right) \quad (3.82)$$

Où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### 3. METHODES DE CALCUL

---

#### **\*Le potentiel d'échange et de corrélation :**

Le potentiel d'échange et de corrélation peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale LDA [30] ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, ou il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ , ou le transformant par la suite dans la représentation LAPW. Dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spin polarisé. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up  $\uparrow$ ) et de spin bas (down  $\downarrow$ ) à l'espace réel, on calculant les deux composantes de  $V_{xc}$  et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes en utilisant l'équation (3.70). le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille .la transformé de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer  $V_x$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenues [31].

Une procédure similaire est utilisé à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel, les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, et  $V_{xc}$  le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation harmonique et la maille de l'espace réel.

La transformation directe ( $k_v$  dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation qui conserve la position atomique (les harmoniques du réseau  $K_v$  sont de symétrie sphérique)

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (3.83)$$

A chaque point, parce que les valeurs de  $K_v$  sont calculées à chaque points de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de  $V_{xc}$  en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

#### **\*Synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement :**

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

### 3. METHODES DE CALCUL

---

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(K_G) \quad (3.84)$$

Qui satisfait à la fois aux conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin.

La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (3.85)$$

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

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (3.86)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (3.87)$$

$$S_{G,G'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G-G')r} \theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (3.88)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \theta(r) e^{-i(G-G')r} [T + V_{PW}] + e^{i(G-G')r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (3.89)$$

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

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

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

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

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

---

### 4.1 Structure du matériau

A pression nulle, les halogénures alcalins se cristallisent dans une structure de type NaCl (B1), sous pression cette structure se transforme à celle du CsCl (B2). Ces deux structures sont illustrées sur la figure 4.1.

#### 1. NaCl :

Empilement cubique face centrées d'atomes de chlore avec tous les sites octaédriques occupés par les atomes de sodium. Il y a 4 groupements formulaires par maille ( $Z=4$ ).

**\*les positions des atomes dans la maille sont :**

\*Cl :  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ .

\*Na :  $(1/2,0,0)$ ,  $(0,1/2,0)$ ,  $(0,0,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,1/2)$ .

#### 2. CsCl :

Empilement cubique simple d'atomes de chlore avec le site cubique occupé par un atome de Césium. Il y a un groupement formulaire par maille ( $Z=1$ ).

**\* les positions des atomes dans la maille sont :**

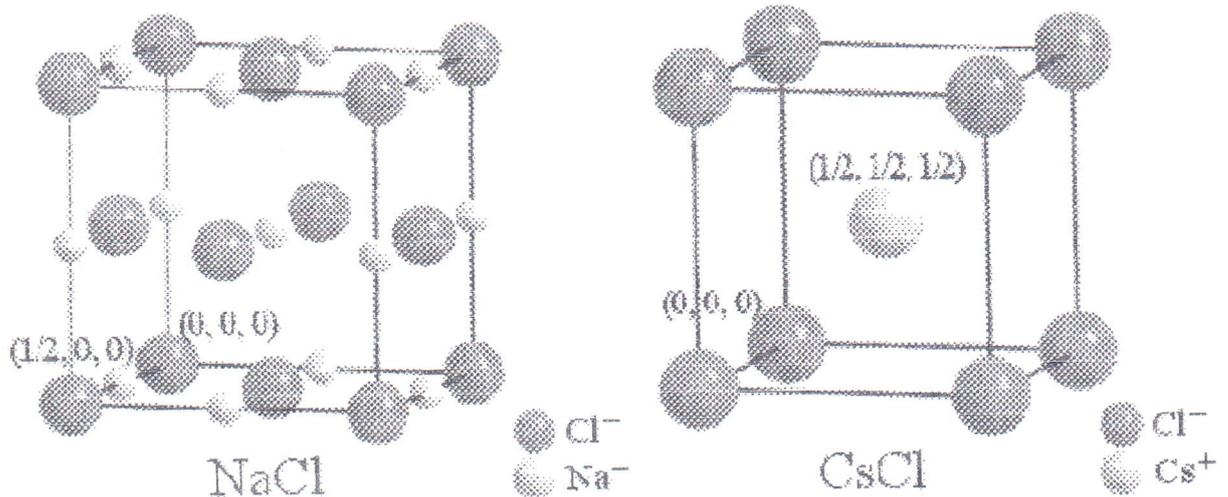
\*Cl :  $(0,0,0)$ .

\*Cs :  $(1/2,1/2,1/2)$ .

Dans ce travail, les propriétés vibrationnelles et structurales ont été étudiées dans la première structure (NaCl).

La maille élémentaire de ces composés comporte deux atomes, le premier (Sr) à l'origine  $(0,0,0)$  et l'autre (S) à  $(a/2,a/2,a/2)$  où  $a$  représente le paramètre de la maille du matériaux.

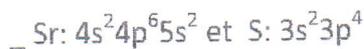
## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION



**Figure 4.1.** La structure des deux phases B1 et B2 du composé SrS.

### 4.2. Détails de calcul :

Dans ce mémoire nous avons utilisé la méthode des ondes planes et pseudo potentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [11] implémentée dans le code Abinit [32,33] pour étudier les propriétés structurales puis vibrationnelles. L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée en utilisant la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [34]. Le pseudo potentiel utilisé est celui de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) [35]. Ce pseudo potentiel a une forme analytique, relativiste, de norme conservé et séparable. Pour l'intégration dans la première zone de Brillouin, une maille de 1000 points a été utilisée. Les configurations électroniques de valence sans couplage spin-orbite des atomes constituant le composé étudié (SrS) sont :



### 4.3. Propriétés structurales :

Ce composé cubique est caractérisé par le paramètre de maille  $a$ . Pour obtenir la valeur optimale de ce paramètre ainsi que le module de compression ( $B$ ) et sa dérivé par rapport à la pression ( $B'$ ) on a calculé l'énergie totale pour plusieurs valeurs de volume, puis ces ont été ajustées par l'équation de Murnaghan [36].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ v \left( \frac{v_0}{v} \right)^{B'} \right] + \frac{B_0}{B'} (v - v_0) \quad (4.1)$$

où

$E_0$  : L'énergie totale à l'équilibre

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

$B_0$  : Le module de compression ; B est déterminé au minimum de la courbe E(V) par la

$$\text{relation : } B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

$V_0$  : Le volume à l'équilibre.

Mais avant de tracer la courbe E(V) pour calculer le paramètre de réseau, on va d'abord, comme dans tout calcul ab initio, faire un test de convergence sur le cutoff d'énergie (ecut) et un autre sur le nombre de points d'intégration (Nkpt). En d'autres termes, on va évaluer l'énergie en fonction de ecut et nkpt. Ces tests vont permettre de déterminer les valeurs des paramètres cités ci-dessous, qui vont être utilisées dans le reste du calcul. Ces tests sont faits de la manière suivante :

1. on trace la courbe de l'énergie totale pour plusieurs (ecut) et on va choisir le bon point où l'énergie converge (est stable). Les résultats sont montrés dans la figure 4.3.
2. on va faire la même chose pour les nombres de points (Nkpt), et on va choisir le bon point où l'énergie aussi converge. Les résultats sont montrés dans la figure 4.4.

Les valeurs de ecut et Nkpts choisies sont 40 Ha et 10 points k, respectivement.

Ces deux valeurs sont utilisées pour évaluer l'énergie en fonction du volume, E(V), et le résultat est indiqué sur la figure 4.5.

On note que les résultats obtenus sont avec 10 électrons de valence pour Sr et 6 pour S. Par contre les résultats obtenus avec 2 électrons de valence pour Sr sont montrés sur la figure 4.2.

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux du composé SrS dans la phase B1 sont récapitulés dans le tableau suivant qui contiennent aussi des données expérimentales et d'autres résultats calculés pour comparaison.

SrS	$a_0$ (Bohr)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
Résultats de nos calculs	11,15	58,13940152	4.328996474
Expérimentales	11.48 <sup>[1]</sup>	48.30 <sup>[1]</sup>	4.29 <sup>[1]</sup>
Autres	11.52 <sup>[2]</sup>	47 <sup>[2]</sup>	4.19 <sup>[2]</sup>
	11.43 <sup>[3]</sup>	53.9 <sup>[3]</sup>	4.66 <sup>[3]</sup>
	11.45 <sup>[4]</sup>	48 <sup>[4]</sup>	3.96 <sup>[4]</sup>

**Tab 4.1 :** Paramètres structuraux, paramètre de réseau  $a_0$  en (Bohr), module de compression B en (GPa) et sa dérivé  $B'$  dans la phase B1.

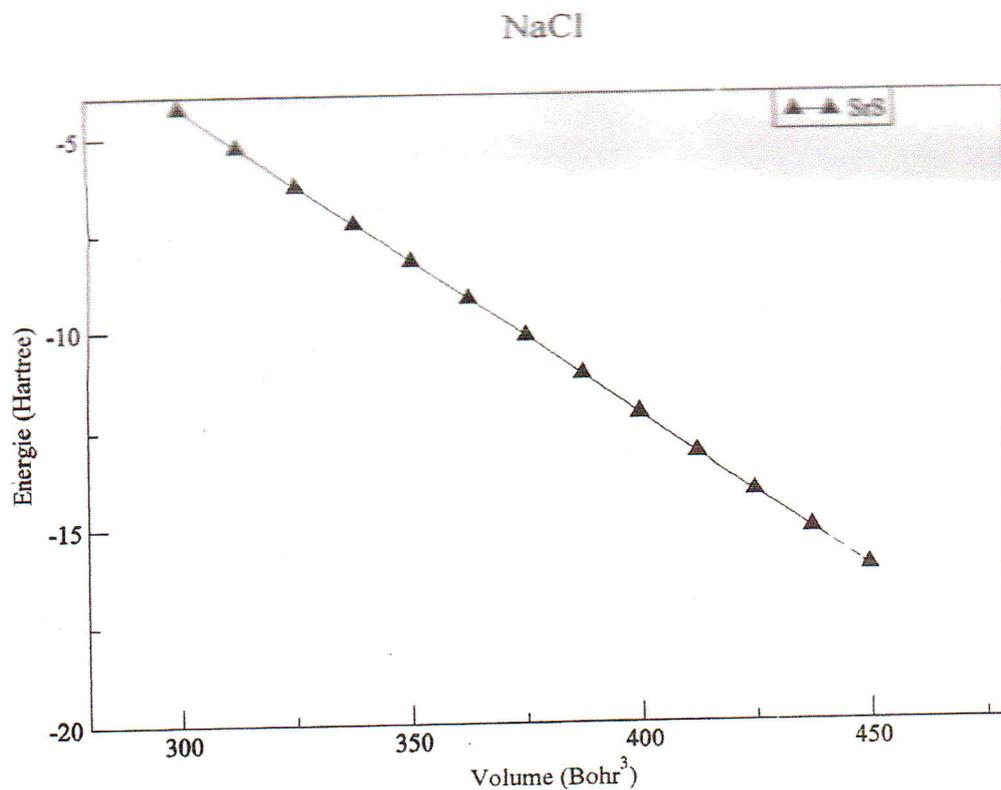
<sup>[1]</sup> Ref. [37]

<sup>[2]</sup> Ref.[ 38]. FP –LAPW+GGA.

<sup>[3]</sup> Ref. [39]. Pseudo potentials +GGA.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

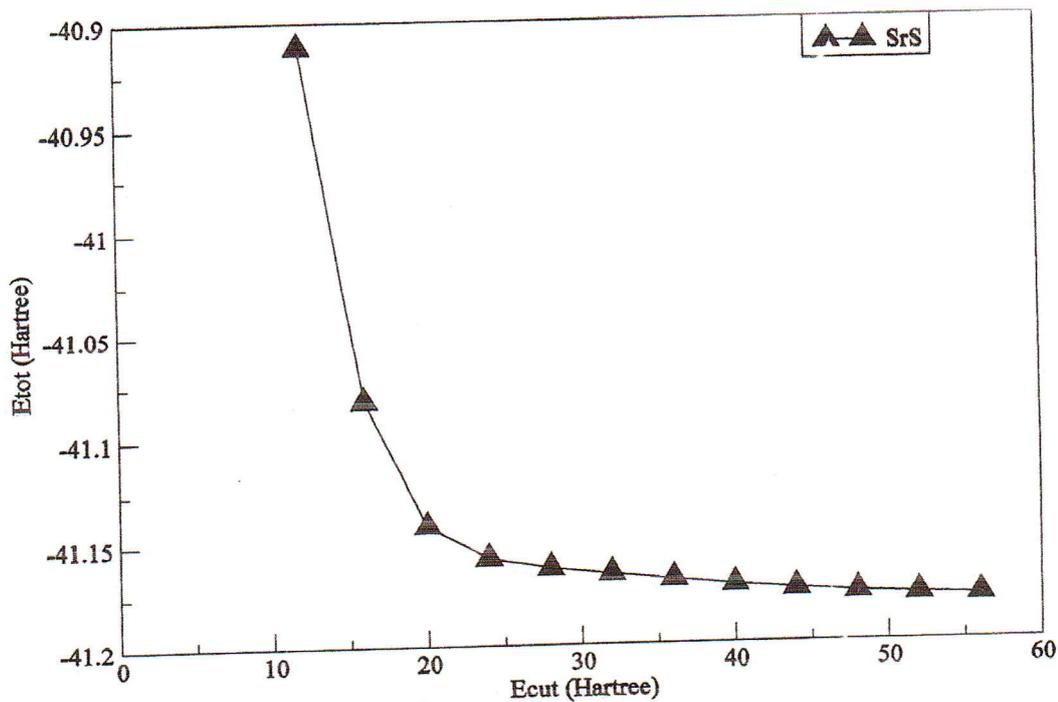
[4] Ref. [40]. Pseudo potentials +GGA



**Figure 4.2:** L'énergie totale du composé SrS dans la phase B1 en fonction de volume pour un pseudopotentiel de l'atome Sr contenant 2 électrons de valence et l'autre S contenant 6 électrons de valence.

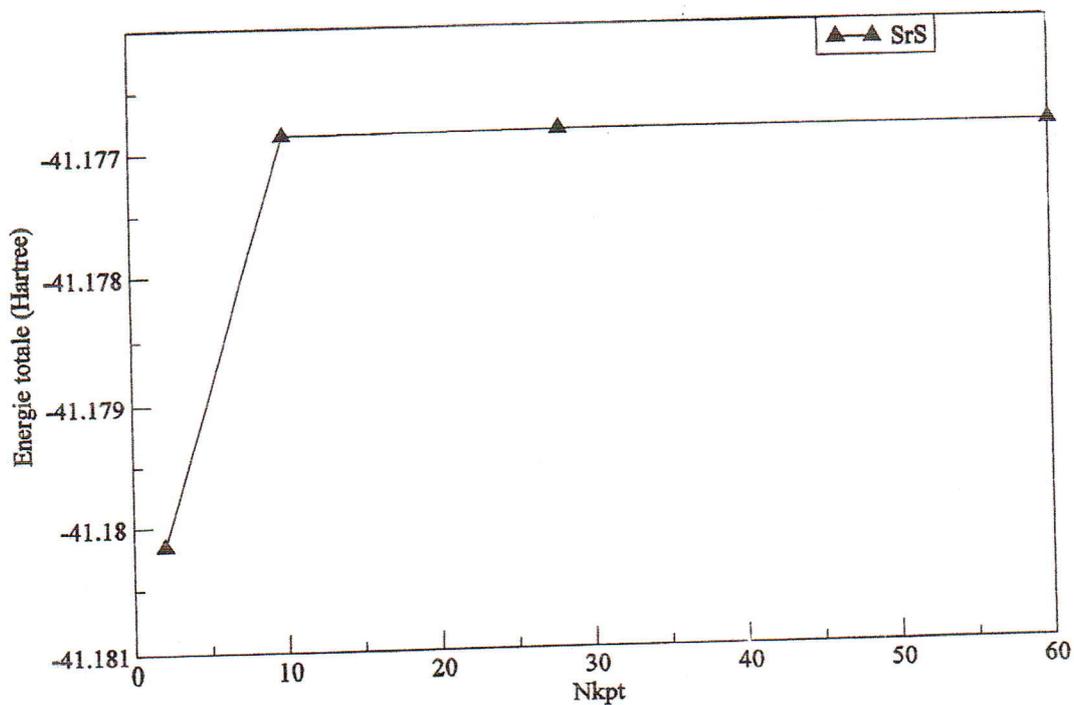
## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

NaCl



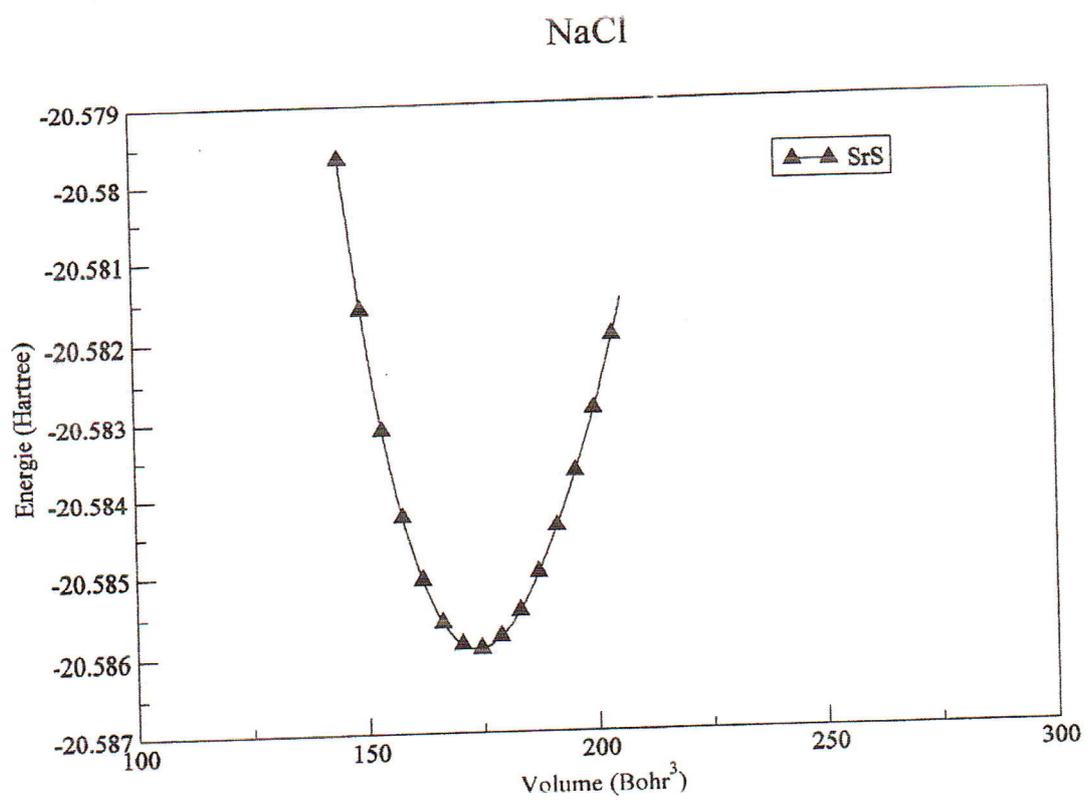
**Figure 4.3 :** L'énergie totale du composé SrS en fonction du cutoff d'énergie pour un pseudo-potential du Sr contenant 10 électrons de valence et l'atome S contenant 6 électrons de valence.

NaCl



**Figure 4.4 :** l'énergie totale du composé SrS en fonction du nombre de points d'intégration dans la zone de Brillouin.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION



**Figure 4.5** : l'énergie totale du composé SrS en fonction de volume.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

---

### 4.4. Propriétés vibrationnelles :

Les vibrations du réseau dans les semi-conducteurs sont décrites par la réponse à une distorsion de la cellule élémentaire, cette distorsion est obtenue par le déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre qui correspondent à l'état fondamental.

Donc, avant de calculer les spectres des phonons il faut chercher les paramètres des réseaux du composé étudié. Cette étude a été faite précédemment avec l'approximation du gradient généralisé GGA dans la partie 4.3.

#### 4.4.1 Les spectres des phonons :

Les spectres des phonons d'un solide contenant P atomes dans la cellule élémentaire sont caractérisés par 3P branches, trois de ces branches sont acoustiques, et le reste (3P-3) sont des branches optiques. Et comme le composé (SrS) étudié contient 2 atomes donc les spectres des phonons sont caractérisés par :

- trois branches acoustiques.
- trois branches optiques.

Les branches de dispersion des phonons du composé SrS sont illustrées sur la figure 5.6. Ce spectre est caractérisé par :

##### 1. les branches acoustiques :

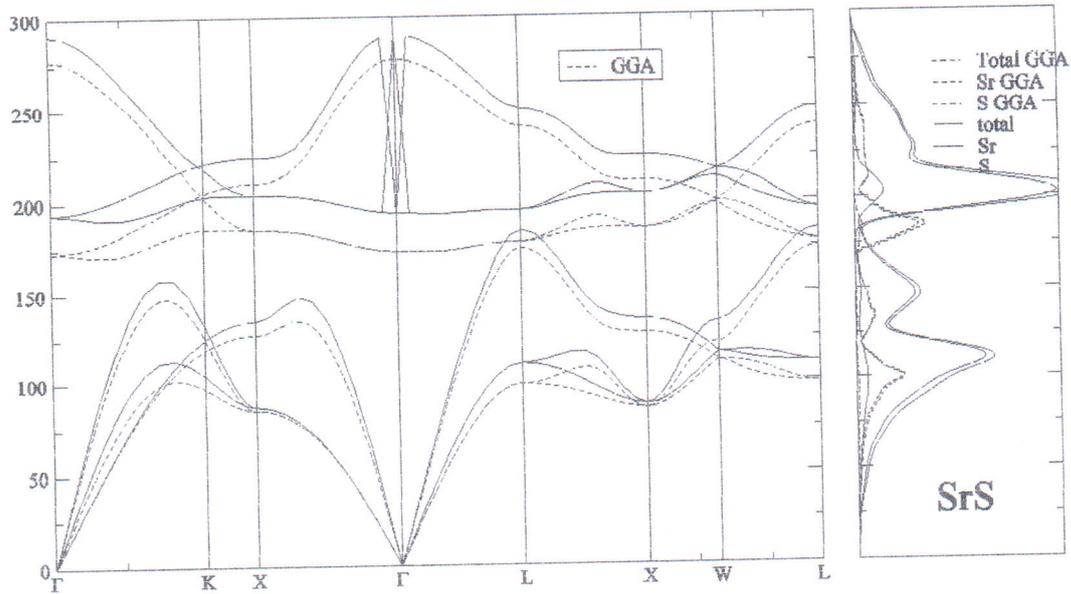
Les deux premiers branches acoustiques sont transversales (TA) et la dernière est longitudinale (LA), leurs dispersion est maximale au voisinage du point  $\Gamma$  (centre de la zone) et elles sont relativement plates aux limites de la zone de Brillouin.

Les énergies des phonons TA sont petites que l'énergie du phonon LA, donc les vitesses des sons, qui sont données par les pentes de ces courbes au voisinage du point  $\Gamma$ , sont petites pour les phonons TA comparées à celles pour les phonons LA.

##### 2. Les branches optiques :

Le composé SrS possède trois branches optiques ; deux transversaux (TO) et un longitudinale (LO). Elles sont situées juste au dessus des trois branches acoustiques. Tous les modes des phonons de cette figure ont des fréquences positives (supérieures à zéro) ce qui indique la stabilité dynamique de ce matériau dans cette structure à pression nulle.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION



**Figure 4.6 :** Les spectres des phonons et les densités d'état (DOS) obtenues pour le composé SrS dans la phase B1 en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Les valeurs des fréquences des phonons aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L pour notre composé sont données dans les tableaux 4.2 et 4.3 pour comparaison. On constate que les valeurs obtenues avec la LDA sont petites comparées à celles obtenues avec la GGA.

TO( $\Gamma$ )	LO( $\Gamma$ )	TA(X)	LA(X)	TO(X)	LO(X)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
194.26	290.73	87.05	134.77	204.39	224.94	110.60	184.19	195.70	250.42

**Tableau 4.2 :** les fréquences des phonons (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du composé SrS calculées dans les points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L.

TO( $\Gamma$ )	LO( $\Gamma$ )	TA(X)	LA(X)	TO(X)	LO(X)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
173.28	277.50	85.01	127.21	185.04	210.91	98.81	174.39	177.85	240.69

**Tab 4.3 :** les fréquences des phonons (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du composé SrS calculées dans les points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L obtenues avec l'approximation LDA [37].

Les densités d'états partielles et totales du composé SrS sont montées sur la figure 4.6, avec les densités obtenues avec la LDA.

### 3. les phonons au point $\Gamma$ et les propriétés liées :

#### 3.1 L'éclatement des branches optiques :

Dans les semi-conducteurs élémentaires comme le Silicium et le Germanium, les phonons transversaux optiques (TO) et les phonons transversaux longitudinaux optiques (LO) sont dégénérés dans le centre de la zone de Brillouin. Par contre, dans les semi conducteurs

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

---

polaires tels que  $SrS$ , les phonons LO et TO sont séparés par un gap donc il y a une levé partielle de dégénérescence ; où le phonon TO s'éclate en phonon TO doublement dégénéré

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

et un phonon LO. La valeur du splitting ( $\omega_{LO}-\omega_{TO}$ ) obtenue est  $96.47\text{cm}^{-1}$  qui est en bon accord avec celle trouvée dans la littérature [37]  $104.22\text{cm}^{-1}$

### 3.2 Les charges effectives de Born :

Les charges effectives de Born sont simplement reliées à la polarisation macroscopique totale (ionique+ électronique),  $P^{TOT}$ , induite par le phonon du centre de la zone de Brillouin avec des CLE non nul [41, 42], donc les charges effectives sont calculées par l'équation :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_{\alpha}^{TOT}}{\partial U_{\beta iq=0}} \quad (4.3)$$

Où

$U_{\beta iq=0}$  Est l'amplitude du phonon.

La contribution ionique à la polarisation est triviale, tandis que la contribution électronique est obtenue de la réponse linéaire au phonon, on a :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_k \sum_v \left\langle Q_{v,k}^{\alpha} \left| \frac{\partial \psi_{v,k}}{\partial U_{\beta iq=0}} \right. \right\rangle, \quad (4.4)$$

Où  $Z_i$  est la charge ionique du  $i^{\text{ème}}$  ion, et  $\frac{\partial \psi}{\partial u}$  est la variation linéaire de la fonction d'onde électronique due à la distorsion de réseau. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.4.

	Atome1	Atome2
SrS	2.387657	-2.387657

**Tab4.4** : les charges effectives du composé SrS.

## Conclusion

Dans ce travail on a étudié les propriétés vibrationnelles du composé SrS dans la phase B1 dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant l'approximation du gradient généralisée pour l'évaluation du potentiel d'échange et de corrélation. Cette étude est faite selon la structure suivante :

1. Connaissance de la structure du composé et la zone de Brillouin.
2. Connaissance des notions des vibrations des atomes (c'est-à-dire comment les atomes oscillent dans les cristaux)
3. théorie de la densité d'état qui est très utiles pour l'évaluation des propriétés thermodynamiques.
4. les spectres des phonons « les branches acoustiques et optiques »
5. exposé de la méthode utilisée.
6. Pour calculer les paramètres structuraux, on a fait d'abord des tests de convergences des énergies en fonction de l'énergie de coupure (ecut) et le nombre de points d'intégration dans la première zone de Brillouin pour déterminer les valeurs de ces deux paramètres. Puis, on a calculé l'énergie en fonction du volume. .
7. Les spectres des phonons sont évalués ainsi que les densités d'états.
8. les charges effectives de Born sont calculées et elles satisfont la règle de sommation acoustique.

## Bibliographies:

- [1] N.W.Ashcroft and N.D. Mermin, solid state physics, Ed.Holt-saunders(1981).
- [2] S.Baroni,P.Giannozzi, and A.Testa, Phys.Rev.Lett.58,1861(1987).
- [3] P.Giannozzi,S.de Geroncoli,P.Pavone et S.Baroni, Phys.Rev.B43,7231(1991).
- [4] C.Kittel, Introduction à la Physique de l'état solide 3<sup>ème</sup> édition, Dunod.
- [5] A.Cornet, F.Hilawka, Propriétés et comportements des matériaux, Ellipses (2003).
- [6] Gregorys.Rohrer, structure and Bonding in crystalline Matériaux, Combridge University Press (2004).
- [7] A.Saidane, physique des semi conducteurs Tome I, Office des Publications universitaires Alger (1992).
- [08] P.Morel, physique quantique et thermique cours de physique, collection Méthodes-Hermann paris (1969).
- [09] J.Luc Martin, A.George, traité des matériaux 3, presses polytechniques et Universitaire Romandes (1998).
- [10] C.Herring, Phys.Rev.57, 1169(1940).
- [11] W.Kohn and L.J.Sham,Phys.Rev.A140,1133 (1965).
- [12] E.Fermi,Nuovo Cimento 11,157 (1934).
- [13] J.C.Philips and L.Kleinman, Phys.Rev.116, 287(1959).
- [14] W.C.Topp and J.J.D.Joannopoulos, Phys.Rev.B7, 1295(1974).
- [15] T.Starkloff and J.D.Joannopoulos, phy.Rev.B16, 5212(1977).

- [16] D.R.Hamman, *phys.Rev.Lett.*42, 662(1979).
- [17] G.B.Bachelet,D.R.Hamman,and  
M.Schluter,*Phys.Rev.*B26,4199(1982).
- [18] G.P.Kerker, *J.Phys.C*13, L189 (1980).
- [19] D.Vanderbilt, *phys.Rev.*B32, 8412(1985).
- [20] E.L.Shirley,D.C.Allan,R.M.Martin  
and J.D.Joannopoulos,*Phys.Rev.*B40,3652(1989).
- [21] A.M.Rappe,K.M.Rabe,E.Kaxiras  
and J.D.Joannopoulos,*Phys.Rev.*B41,1227(1990).
- [22] N.Troullier and J.L.Martins, *Phys.*B43, 1993(1991).
- [23] G.Kresse,J.Hafner and R.J.*Phys.Condens.Matter*4,7451(1992)
- [24] K.Laasonen,R.car,c.Leeand  
D.Vanderbilt,*Phys.Rev.*B.43,6796(1991);K.Laasonen,A.Pasquarello,R.  
Car,C.Lee and D.Vanderbilt,*Phys.Rev.*B47,10142(1993)
- [25] J.M.Ziman,F.R.S,*Principles of the theory of  
solids.*2<sup>nd</sup>edition,cambridge,(Cambridge university press)(1972).
- [26] G.C.Fletcher,*The Electron Band Theory of solids,(NORTH-  
HOLLAND PUBLISHING  
COMPANY,AMSTERDAM.LONDON),(1971).*
- [27] D.Singht,*plane waves,pseudopotentials and the LAPW  
method(kluwer Academic Publishers),(1994).*
- [28] O.K.Anderson,*Phys.Rev.*B12,3060(1975).
- [29] M.Petersen,F.Wagner,L.Hufnagel,and M.Scheffler,P.Blaha,and  
K.Schwarz,*computer physics communications*126,294-309(2000).
- [30] J.P.Perdew.and Y.Wang, *Phys.Rev.*B45, 13244(1992).

[31] A.W.Joshi.Element of group theory for Physicists.3<sup>th</sup> edition,(Wiley Eastern Limited),(1975).

[32] X.Gonz, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Calister, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genoverse, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G.jomard, S.Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y: Pouillon, T.Rangel, G. M. Rignanese. D. Sangalli, R. Shaltf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W.Zwanziger, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 2582.

[33] The abinit code is a common project of the université catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. < <http://www.abinit.org>>.

[34] J.P.Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[35] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Phys. Rev. B. 58 (1998) 3641. <<http://cvs.berlios.de/cgi-bin/viewcvs.cgi/cp2k/potentials/Goedecker/abinit/pbe>>.

[36] F.D.Murnaghan, proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1994)244.

[37] P.B. Littlewood, J. Phys. C 13, 5048 (1980).

[38] P. Vogl, J. Phys.C 11, 251 (1978).

[39] F.Kalarasse, B. Bennacer, M. Souadkia, A. Mellouki, Ab initio calculation of vibrational and thermodynamic properties of SrX(S, Se, Te) in B<sub>1</sub> (NaCl) and B<sub>2</sub> (CsCl) structures, (2010).

[40] R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, Physica B 339 (2003) 208.

[41] L.Y. Lu.J.J. Tan, O.U.Jia, X.R. Chen, Physica B 399 (2007) 66.

[42] S. Ugur, Mater. Sci. Eng. B162 (2009) 116.



# Tableau Périodique des Éléments

1												16							
He Hélium 4.0026												Ne Néon 20.1797							
H Hydrogène 1.00794												Ar Argon 39.948							
Li Lithium 6.941												Na Sodium 22.98976928							
Be Béryllium 9.012182												Mg Magnésium 24.304							
Na Sodium 22.98976928		3	4	6	6	7	8	9	10	11	12								
K Potassium 39.0983		Ca Calcium 40.078	Sc Scandium 44.955912	Ti Titane 47.88	V Vanadium 50.9415	Cr Chrome 51.9961	Mn Manganèse 54.938044	Fe Fer 55.845	Co Cobalt 58.933195	Ni Nickel 58.6934	Cu Cuivre 63.546	Zn Zinc 65.38	Ga Gallium 69.723	Ge Germanium 72.630	As Arsenic 74.9216	Se Sélénium 78.96	Br Brome 79.904	Kr Krypton 83.80	
Rb Rubidium 85.4678		Sr Strontium 87.62	Y Yttrium 88.90584	Zr Zirconium 91.224	Nb Niobium 92.90638	Mo Molybdène 95.94	Tc Technetium 98	Ru Ruthénium 101.07	Rh Rhodium 102.9055	Pd Paladium 106.42	Ag Argent 107.8682	Cd Cadmium 112.411	In Indium 114.818	Sn Étain 118.710	Sb Antimoine 121.757	Te Tellure 127.6	I Iode 126.90548	Xe Xénon 131.29	
Cs Césium 132.90545196		Ba Baryum 137.327	La Lanthanides 71 to 71		Hf Hafnium 178.49	Ta Tantale 180.94788	W Wolfram 183.84	Re Rhenium 186.207	Os Osmium 190.23	Ir Iridium 192.222	Pt Platine 195.084	Au Or 196.966569	Hg Mercure 200.59	Tl Thallium 204.3833	Pb Plomb 207.2	Bi Bismuth 208.9804	Po Polonium 209	At Astatine 210	Rn Radon 222
Fr Francium 223		Ra Radium 226	Ac Actinides 89 to 103		Th Thorium 232.0377	Pa Protactinium 231.036888	U Uranium 238.02891	Np Neptunium 237	Pu Plutonium 244	Am Americium 243	Cm Curium 247	Bk Berkélium 247	Cf Californium 251	Es Einsteinium 252	Fm Fermium 257	Mn Mendelevium 258	Lr Lawrencium 260	117 Tennessine 289	118 Oganesson 294

Molar masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the IUPAC equivalents of these numbers.

Lanthanides														
58 La Lanthane 138.90547	59 Ce Cérium 140.12	60 Pr Praseodyme 140.90765	61 Nd Néodyme 144.242	62 Pm Prométhée 145	63 Sm Samarium 150.36	64 Eu Europium 151.964	65 Gd Gadolinium 157.25	66 Tb Terbium 158.92534	67 Dy Dysprosium 162.50015	68 Ho Holmium 164.93032	69 Er Erbium 167.259			
70 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.036888	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244	95 Am Americium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkélium 247	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 252	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendelevium 258	102 No Nébulium 259	103 Lr Lawrencium 260