

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique
Université 8 mai 1945
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
MAGISTER

=====

Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés :

Na₂S, Na₂Se, Na₂Te

=====

Option : Physique de la matière condensée
Par

Mr :*Boualleg Mohamed*

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Pr. B. Bennecer
Devant le jury :

Président :	BOUFELFEL Ahmed	Pr	Université de Geulma
Encadreur :	BENNECER Badis	Pr	Université de Geulma
Examineur :	BELKHIR Hafid	Pr	Université d'Annaba
	MERADJI Hocine	Pr	Université d'Annaba
	DJEROUD Sacia	MCA	Université de Geulma
Invité :	KALARASSE Fateh	MCB	Université de Geulma

Juillet 2012

A mes très chers parents

Remerciements

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

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

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à Mer **H. BelKhir**, professeur à l'université de Annaba, **H. Meradji**, professeur à l'Université de Annaba et madame **S. Djeroud** Maître de conférence à l'Université de Guelma, **F. Kalarasse** Maître de conférence à l'Université de Guelma, d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Je remercie vivement **F. Kalarasse** et **M.Souadkia** et **A.Mallouki** pour les nombreux conseils et aides pendant tout ce temps ainsi que pour leurs grandes disponibilités

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire « LPG » et tous les membres du groupe de magister 2009 et plus particulièrement mes collègues **R. Ben chikh**, **W.Richi**, **A.Hamidani**, **S.Karfef**, **f.Amairia**, **Messaadia**

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés vibrationnelle et thermodynamique des composées Na_2S , Na_2Se , Na_2Te en utilisant une méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs ont été effectués avec la méthode pseudopotentiel et onde plane. Le pseudopotentiel de Troullier-Martins est utilisé pour tous les éléments. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué avec les deux approximations ; l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA). Nous avons calculé les paramètres structuraux, les constantes élastiques, les spectres des phonons et les densités des états correspondantes. L'effet de la pression sur les constantes élastiques et les fréquences des phonons est analysé. Les fonctions thermodynamiques et les propriétés diélectriques ont été calculées en fonction de la pression et la température dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. Les transitions de phase ont été étudiées. Les résultats obtenus sont comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Abstract

The aim of this work is to study the vibrational and thermodynamic properties of the compounds Na_2S , Na_2Se , Na_2Te using first-principles calculations in the framework of the density functional theory. The calculations are performed using plane wave pseudo-potential method. The Troullier Martins pseudopotential is used for all the elements. The exchange and correlation potential is evaluated using both the local density approximation (LDA) and the generalized gradient one (GGA). We calculated the structural parameters, the elastic constants and phonon spectra and corresponding density of states (DOS) for the studied compounds. The effect of pressure on the elastic constants and the phonon spectra is investigated. The thermodynamic functions and the dielectric properties are calculated in function of pressure and temperature within the quasi harmonic approximation. Finally, the pressure induced structural phase transitions are studied. All the obtained results are compared with the theoretical and observed data available in the literature.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص الاهتزازية و الترموديناميكية للمركبات Na_2S ، Na_2Se ، Na_2Te ، في هذا الاطار استعملنا نظرية المبدأ الاول و اساسا نظرية الكثافة الدالية و ذلك باستعمال نظريات تقريب كثافة الموضع ، حيث تم الحساب بطريقة شبه الكمونات و الامواج المستوية . شبه الكمون $troullier-martins$ طبق على كل المركبات . فرق كمون الترابط و التبادل استعمل في اطار تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) .

و من ثم قمنا بحساب كل من ثوابت المرونة و طيف الفونونات الخواص البنيوية و كذلك طيف الفوتونات و خواص العزل الكهربائي(الساكن والضوئي) ، و الدوال الترموديناميكية تحت بدلالة الضغط و درجة الحرارة في اطار تقريب شبه توافقي . درسنا ايضا الاطوار الانتقالية .

قمنا بشرح النتائج المتحصل عليها و قارناها مع بعض النتائج الاخرى (التجريبية و النظرية) المتحصل عليها .

Sommaire

Introduction générale :	1
Chapitre01 : Théorie de la densité fonctionnelle	5
1-1-Les calculs ab initio en physique du solide	5
1-2- Equation de Schrödinger	6
1-3- Expression de l'hamiltonien	6
1- 4 – Approximation de Born-Openheimer	7
1-5- Approximation de Hartree	9
1-6- Approximation de Hartree-Fock	9
1-7-théorie de la densité fonctionnelle(DFT)	11
1-7-1- Principe de la théorie	12
1-7-1-1- La densité électronique	12
1-7-1-2- Théorème de Hohenberg - kohn	12
1-7-1-3-Equation de Kohn et Sham	15
1-7-1-4- Traitement de l'échange et de corrélation	18
1-7-1-4-1- Approximation de la densité local LDA	18
1-7-1-4-2- Approximation du Gradient Généralisé GGA	19
Chapitre02 : Méthode Pseudo potentiel et Ondes Planes	21
2-1- Les Pseudopotentiels	22
2-1-1-Introduction.....	22
2-1-1- Qu'est –ce qu'un pseudopotentiel	22
2-1-2- Les pseudopotntiel à norme conservée :.....	24

2-1-4- Les Pseudopotentiels de Troullier et Martins	26
2-1-5- Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique	27
2-1-6- Les pseudopotentiels de Vanderbilt (ultra soft)... ..	29
2-2- Théoreme de Bloch et les ondes planes.....	29
2-2-1- Les ondes planes.....	29
2-2-2- Description du cristal.....	30
2-2-3- Théorème de Blokh.....	30
2-2-4- Développement sur une base d'ondes planes	31
2-2-5- Résolution du problème par un calcul self-consistant.....	32
2-3- Le code Abinit.....	34

Chapitre03 : La dynamique du réseau et les Propriétés thermodynamiques

3-1 Introduction	36
3-2- Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel	36
3-3- Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base.....	40
3-4- Les constantes des forces et la dynamique du réseau	44
3-5 - Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	47
3-5-1- Introduction:.....	47
3-5-2- Etude des propriétés vibrationnelles à partir de DFPT.....	48
3-6- Les semi conducteurs polaires	50
3-6-1- Calcul du tenseur diélectrique	51
3-6-2- Calcul des charges effectives de Born.....	53
3-7- Propriétés Thermodynamiques	54
3-7-1- Calcul abinitio des grandeurs thermodynamiques	58

Chapitre04 : Effet de la pression sur les propriétés des solides

Introduction	62
4-1- Contraintes et déformations	62
4-1- 1- Contraintes	62
4-1- 2- Déformation	62
4-1- 2-1- Déformation élastique	63
4-1- 2-2- Déformation plastique	63
4-1- 2-3-Comportement du matériau	66
4-2- Effet de la pression hydrostatique	67
5-La classification des transitions de phase	67

Chapitre 05 : Résultats et discussions :

5-1- Détails de calcul:.....	70
5-2-Configuration électronique des composés :.....	70
5-3- Test de convergence en fonction du nombre de points spéciaux :.....	71
Test de convergence sur Ecut :.....	71
Test de convergence sur le nombre de points :.....	72
5-4- Structure cristallographique :.....	74
5-5- Propriétés structurales :.....	75
5-6- Propriétés élastiques :.....	78
5-7- Propriétés vibrationnelles :.....	81
5-7-1-1-Fréquence de vibration :.....	81
5-7-1-2- Spectres des phonons :	82
• Les branches acoustiques :.....	82

• Les branches optiques :.....	82
5-7-2- L'effet de la pression hydrostatique sur les spectres des phonons :.....	83
a) Pression nulle :.....	83
b)Effet de la pression hydrostatique	85
5-8-Propriétés diélectrique :.....	95
5-8-1-La charge effective de Born :.....	95
5-8-2-Le tenseur diélectrique :.....	97
5-9- Propriétés Thermodynamiques :.....	100
5-10-Pression de transition :	106
6- Conclusion générale	113

Table des figures

Figure 1-1 : Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle	17
Figure 2-1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.....	25
Figure 2-2 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier Martins	28
Figure 2-3 : Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide pour la méthode de type pseudopotentiels-ondes planes.....	33
Figure 3-1 : Chaîne linéaire monoatomique	37
Figure 3-2 : Les conditions périodique de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire.....	38
Figure 3-3 Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.....	40
Figure 3-4 : Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés	40
Figure 3-5 : Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.....	42
Fig. 5-1 : Convergence de l'énergie totale de Na ₂ S en fonction de E_{cut}	70
Fig. 5-2 : Convergence de l'énergie totale de Na ₂ Te en fonction de E_{cut}	71
Fig. 5-3 : Convergence de l'énergie totale de Na ₂ Se en fonction de E_{cut}	71
Fig. 5-4 : Convergence de l'énergie totale de Na ₂ S en fonction du nombre de points k.	72
Fig. 5-5 : Convergence de l'énergie totale de Na ₂ Se en fonction du nombre de points k.....	72
Fig. 5-6 : Convergence de l'énergie totale de Na ₂ Te en fonction du nombre de points k.....	73
Figure 5-7 : Structure cristalline de Na ₂ S de type zinc blende	73
Figure 5-8 : La variation de l'énergie totale du composé Na ₂ S en fonction du volume.....	75
Figure 5-9 : La variation de l'énergie totale du composé Na ₂ Se en fonction du volume.....	76
Figure 5-10 : La variation de l'énergie totale du composé Na ₂ Te en fonction du volume.....	76
Figures 5-11 : La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression du composé Na ₂ S.....	79

Figures 5-12 : La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression du composé Na ₂ Se.	79
Figures 5-13 : La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression du composé Na ₂ Te.....	80
Figure 5-14 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour Na ₂ S.....	82
Figure 5-15 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour Na ₂ Se.....	82
Figure 5-16 : Spectre des phonons et la densité d'état de phonon DOS calculés pour Na ₂ Te.....	83
Figure.5-17 : Spectre des phonons du composé Na ₂ S pour P=30.32 GPa.....	85
Figure.5-18 : Spectre des phonons du composé Na ₂ S pour P=51.895 GPa.....	85
Figure.5-19 : Spectre des phonons du composé Na ₂ Se pour P=22.913 GPa.....	86
Figure.5-20 : Spectre des phonons du composé Na ₂ Se pour P=38.814 GPa.....	86
Figure.5-21 : Spectre des phonons du composé Na ₂ Te pour P=18.897 GPa.....	86
Figure.5-22 : Spectres des phonons du composé Na ₂ Te pour P=21.444 GPa.....	87
Figure.5-23 : La variation de la fréquence des phonons au point Γ du composé Na ₂ S avec la pression	88.
Figure. 5-24 : La variation de la fréquence des phonons au point L du composé Na ₂ S avec la Pression.....	88.
Figure. 5-25 : La variation de la fréquence des phonons au point X du composé Na ₂ S avec la pression	89
Figure. 5-26 : La variation de la fréquence des phonons au point Γ du composé Na ₂ Se avec la pression	89
Figure. 5-27 : La variation de la fréquence des phonons au point L du composé Na ₂ Se avec la pression	90
Figure. 5-28 : La variation de la fréquence des phonons au point X du composé Na ₂ Se avec la pression.....	90
Figure. 5-29 : La variation de la fréquence des phonons au point Γ du composé Na ₂ Te avec la pression	91

Figure. 5-30: La variation de la fréquence des phonons au point L du composé Na ₂ Te avec la pression	91
Figure. 5-31: La variation de la fréquence des phonons au point X du composé Na ₂ Te avec la pression.....	92
figures 5-32 : La variation des charges effectives de Born en fonction de pression pour Na ₂ S...	95
figures 5-33 : La variation des charges effectives de Born en fonction de pression pour Na ₂ Se...	95
figures 5-34 : La variation des charges effectives de Born en fonction de pression pour Na ₂ Te...	96
Figure 5-35: La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour Na ₂ S.....	97
Figure 5-36: La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour Na ₂ Se.....	98
Figure 5-37: La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour Na ₂ Te.....	98
Figure 5-38: Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne E (j/mol), énergie libre F (J/mol) calculées pour Na ₂ S.....	99
Figure 5-39: Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne E (j/mol), énergie libre F (J/mol) calculées pour Na ₂ Se.....	100
Figure 5-40: Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne E (j/mol), énergie libre F (J/mol) calculées pour Na ₂ Te.....	101
figure 5-41 : La variation de module de compression du système en fonction de température pour: Na ₂ S.....	102
figure 5-42 : La variation de module de compression du système en fonction de température pour Na ₂ Se.....	102
Figure 5-43 : La variation de module de compression du système en fonction de température pour: Na ₂ Te.....	103
figure 5-44: La variation de dilatation thermique en fonction de température et de pression pour: Na ₂ S.....	103
figure 5-45 : La variation de dilatation thermique en fonction de température pour: Na ₂ Se.....	104

figure 5-46: *La variation de dilatation thermique en fonction de température pour: Na₂Te.....*104

Figure 5-47 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les différentes phases du Na₂S par LDA,GGA.....*106

Figure 5-48 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les différentes phases du Na₂Se par LDA,GGA.....*106

Figure 5-49 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les différentes phases du Na₂Te par LDA,GGA.....*107

Figures 5-50:*La variation de l'enthalpie en fonction de pression pour Na₂S dans les trois phases par LDA,GGA.....*108

Figures 5-51 :*La variation de l'enthalpie en fonction de pression pour Na₂Se dans les trois phases par LDA,GGA.....*108

figures 5-52 :*La variation de l'enthalpie en fonction de pression pour Na₂Te dans les trois phases par LDA,GGA.....*109

Figure 5-53: *Transition du premier ordre pour Na₂S par LDA,GGA.....*110

Figure 5-54 : *Transition du premier ordre pour Na₂Se par LDA,GGA.....*110

Figure 5 -55: *Transition du premier ordre pour Na₂Te par LDA,GGA.....*111

Liste des tableaux

Tableau 5-1: Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments S, Se, et Te	70
Tableau 5-2: Ecut et maille de points k utilisés.....	73
Tableau 5-3: Les propriétés structurales des composés Na_2S , Na_2Se , Na_2Te	76
Tableau 5-4: Les constantes élastiques et module de compressibilité a pression nulle du composé Na_2S	78
Tableau 5-5: Les constantes élastiques et module de compressibilité a pression nulle du composé Na_2Se	79
Tableau 5-6: Les constantes élastiques et module de compressibilité a pression nulle du composé Na_2Te	79
Tableau 5-6: Les fréquences des phonons calculées des composés Na_2S , Na_2Se et Na_2Te dans les points de haute symétrie Γ , X et L (en cm^{-1}).....	84
Tableau 5-7: La variation des fréquences des phonons au points Γ , L, X pour le Na_2S avec la pression.....	93
Tableau 5-8: La variation des fréquences des phonons au points Γ , L, X pour le Na_2Se avec la pression.....	94
Tableau 5-9: La variation des fréquences des phonons aux points Γ , L, X pour le Na_2Te avec la pression.....	94
Tableau 5-10: Les charges effectives de Born calculées pour Na_2S	95
Tableau 5-11: Les charges effectives de Born calculées pour Na_2Se	95
Tableau 5-12: Les charges effectives de Born calculées pour Na_2Te	95
Tableau 5-13: Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculées pour Na_2S	97
Tableau 5-14: Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculées pour Na_2Se	98
Tableau 5-15: Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculées pour Na_2Te	98
Tableau 5-16: Les paramètres structuraux des composés Na_2S , Na_2Se , Na_2Te dans les différentes phases.....	108
Tableau 5-17: Pressions de transitions obtenues par GPa par la LDA et GGA.....	110

Introduction
Générale

Introduction générale :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques....etc.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique qui est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits: semi-empiriques, de tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales, Dans d'autres on a besoin que de la structure cristalline c'est les méthodes ab initio.

L'outil de base qui sert de « guide » à la technologie des semi conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prévoir le comportement des matériaux là où l'expérience réelle soit très couteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimal.

Parmi ces méthodes ab initio [1,2] qui ont été développées pour ce but, on cite la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W), la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W), la méthode du pseudo potentiel (P.M).

Ces méthodes ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, sont à ces jours des outils bien établis pour étudier les propriétés structurales et vibrationnelles des matériaux. La méthode du pseudopotentiel et les ondes planes (PW+PP) a donné de bons résultats avec une grande précision, le calcul du spectre des phonons des semi conducteurs est fiable et tout à fait en conformité avec l'extension de la (DFT). Récemment, une approche perturbative très efficace a été mis au point : La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

Cette approche permet d'obtenir la matrice dynamique avec un effort de calcul comparable à celui dans un système non perturbé et aussi ces techniques ont été appliquées avec succès au centre de la zone de phonon pour les semi conducteurs élémentaires et binaires et elles ont permis d'obtenir les spectres de dispersion des phonons en bon accord avec les données obtenues par les expériences de diffraction des neutrons. L'intérêt des spectres des phonons n'est pas relié seulement aux propriétés des matériaux purs mais aussi contribue aux calculs approximatifs pour les systèmes complexes tels que les alliages, les super réseaux et d'autres microstructures quantiques. Les propriétés vibrationnelles de ces derniers attirent beaucoup d'attention d'une part à cause de leur intérêt fondamental, et comme un outil prometteur pour la caractérisation de nouveaux matériaux.

Les composés Na_2S , Na_2Se et Na_2Te se cristallisent dans la structure anti fluorite et ils se caractérisent pour leur conduction ionique plusieurs travaux. Plusieurs savons ont été reporté sur les matériaux [3,4,5,6]

Récemment les propriétés élastique et dynamique ont été reportées [3]

Dans ce travail nous présentons une étude de premiers principes (ab-initio) [68,69] des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composées Na_2S , Na_2Se et Na_2Te du groupe I-VI dont la structure la plus stable est celle de zinc-blende [1], ainsi que l'effet de la pression sur ces différentes propriétés.

Ce travail a été effectué par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PW-PP) basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Le terme d'échange et de corrélation est évalué par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisé GGA.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend Cinq chapitres : Dans le premier chapitre nous donnons un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le deuxième chapitre est consacré à la méthode du pseudopotentiel avec une description du code Abinit. Dans le troisième chapitre la description de la dynamique des réseaux et ainsi que les expressions des grandeurs thermodynamiques. Le quatrième chapitre traite l'effet de la pression sur les propriétés des solides.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations. Finalement, une conclusion générale est déduite.

Chapitre : 01

➤ *Théorie de*

la densité

Fonctionnelle.

1-1-Les calculs ab initio en physique du solide :

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en science de matériaux. Elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences, deux types d'approches principales sont utilisées pour les simulations numériques : L'approche semi-empirique et Les calculs ab initio ou du premier principe. Les deux approches ont pour but de modéliser les interactions inter-atomiques. L'approche semi-empirique est basée sur des paramètres ajustables et de ce fait n'est pas transférable d'un système à un autre. L'autre approche consiste à décrire un système donné à partir de la description quantique des lois d'interaction entre les noyaux atomiques (les ions) et les électrons [7] . Cette approche quantique est quantifiée du premier principe car elle ne requiert pas à priori la connaissance expérimentale du système considéré et est donc transférable à n'importe quel système. La force des calculs ab initio est de pouvoir étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessible à l'expérience . D'autre part, la combinaison des calculs ab initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Ainsi les résultats des calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées a cause de l'environnement en conditions extrêmes.

La montée en puissance des ressources informatiques a permis de franchir un nouveau cap dans les simulations ab initio : la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont encore jamais été observés dans la nature et l'étude de leurs propriétés physiques .

Les calculs ab initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique , décrites dans la partie suivante. Ces formalismes reposent en effet, sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas. Au cours de ce premier Chapitre , nous présentons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques :

L'approximation de Hartee-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part , et la théorie de la densité fonctionnelle d'autre part.

L'objectif commun à tout technique ab initio est de résoudre l'équation de Schrödinger du système.

1-2- Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrite par l'équation de Schrödinger [8].

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad (1-1)$$

Avec \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, \hat{E} est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_\alpha})$$

$r_i, i = 1 \dots \dots N_e$ représentent les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons, et $R_i, i = 1 \dots \dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cache en fait plusieurs problèmes insolubles qui ont entraîné des approximations et des méthodes de résolutions originales. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, à savoir la théorie de la densité fonctionnelle.

1-3- Expression de l'Hamiltonien :

Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1-2)$$

où \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (1-3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (1-4)$$

Où

$\widehat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e est la masse de l'électron.

$\widehat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \widehat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau

$\widehat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$\widehat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux et eZ_α et eZ_β sont les charges des noyaux α et β respectivement.

$\widehat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme

$$(\widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (1-5)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons- noyaux sont contenues dans cette équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_\alpha)$ corps en interaction (un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes). Il est donc nécessaire de mettre on œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

1- 4 – Approximation de Born-Openheimer :

L'approximation de Born-Openheimer [9] est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [10.11]. Cette approximation revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée des noyaux par rapport à celle de l'électron (la masse du proton est environ 2000 fois plus grande que celle de l'électron). Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposée fixes.

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1-6)$$

ou \vec{R} et \vec{r} désigne respectivement les coordonnées $(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N_\alpha})$ des noyaux et $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ ceux des électrons. La fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et para métriquement des coordonnées \vec{R} .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$(\widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{Ne})(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e) \quad (1-7)$$

L'approximation de Born-Openheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique Ψ_e s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors :

$$\widehat{H}(\Psi_N \Psi_e) = (\widehat{T}_N + \widehat{V}_{NN})\Psi_N \Psi_e + (\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne})\Psi_e \Psi_N = E \Psi_N \Psi_e \quad (1-8)$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. Tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne})\Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha)\Psi_e \quad (1-9)$$

Où E_e représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes :

$$(\widehat{T}_N + \widehat{V}_{NN})\Psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha)) \Psi_N \quad (1-10)$$

L'approximation de Born-Openheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (1-9), où les (\vec{R}_α) sont les paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N_e électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

1-5- Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (1-9) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique Ψ_e comme le produit des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (1-11)$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système électrons indépendants.

L'équation (1-9) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1-12)$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, ou $V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R})$ représente le potentiel du aux interactions noyaux –noyaux et $V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction Coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (1-13)$$

Où la somme est faite sur les N_e états mono-électroniques occupés.

La fonction d'onde (1-11) n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation des électrons, donc elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

1-6- Approximation de Hartree-Fock :

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater.

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2 \dots \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1-14)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin et $\Psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mono - électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction Ψ_e donnée par la relation (1-14) conduit aux équations de Hartree – Fock pour un système à une particule :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right) \phi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1-15)$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (1-15)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (1-12) et celle déterminée à partir de (1-15) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen du aux autres électrons, elle les tient à une distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (1-15) est l'énergie de corrélation.

Un traitement de Slater [12] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1-16)$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree – Fock et il donne une forme simple du terme d'échange –

corrélation. Toute fois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree – Fock –Slater devient rapidement très couteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduit par la méthode de Hartree –Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins couteuse que nous exposerons ci - dessous.

1-7-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans toutes les méthodes ab initio décrivant un système à N_e électrons, on cherche une solution approximative de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont très couteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, Il est légitime d'essayer de développer des théories moins couteuses même avec le risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas[11] et Fermi[13]. Dans leur modèle, les interactions électronique sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [14] avec un terme d'échange ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules vis-à-vis leurs dissociations. Un peu plus tard, Slater [12] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local.

Cette méthode appelée méthode de Hartree –Fock _Slater, que nous avons mentionné dans la section (1- 5) . La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [15] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie , nous présentons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire. Puis, nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisée et leur propriétés. Nous évoquerons succinctement les succès et les limites de la DFT.

1-7-1- Principe de la théorie :

1-7-1-1- La densité électronique :

Lors des précédent paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [8], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. $\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dt défini par \vec{r} . Ainsi la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).

Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais, c'est Hohenberg et Kohn qui ont développé un formalisme exact énoncé sous la forme de deux théorèmes.

1-7-1-2- Théorème de Hohenberg - Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale.

❖ Premier postulat du théorème de Hohenberg - Kohn :

Les deux théorèmes de la théorie de Hohenberg et Kohn [15] consistent à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons.

Soumis à un potentiel extérieur champ appliqué $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, Il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons N_e , des positions \vec{R}_α et des charges nucléaires Z_α , par ajout de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie fondamentale propre de ce système :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ et autres propriétés.}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$,

$E = E[\rho(\vec{r})]$ que nous pouvons écrire en séparant distinctement les parties qui sont dépendantes du système (N_e, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\rho(\vec{r})) dr$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] \tag{1-17}$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg – Kohn F_{HK} . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ due à l'interaction entre électrons.

L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue, par contre nous pouvons extraire V_{ee} de la partie classique, l'énergie de Hartree

$$V_{ee}^{\text{cla}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr'$$

❖ Deuxième postulat du théorème de Hohenberg - Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn ont répondu à cette question à travers un second postulat [15] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : L'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$ avec $\int \rho_{test}(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$ et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est pas rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$ [10-16].

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (1-18)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre).

Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés Physiques de l'état fondamental d'un système d'électron interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (qui dépendent de $3N_e$ variable, par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application

directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham

1-7-1-3-Equation de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour le faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte de l'énergie cinétique d'un système de N_e électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Cette correspondance entre système d'électrons en interaction et sans interaction, a en réalité de nombreuses conséquences :

** - Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N_e électrons (Ψ) à N_e fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i)

** - Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés et non pas de $|\phi_i|^2$ qui dépend de toutes les variables de l'espace.

** - L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle V_{ee} des N_e électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique T_e^{ind} provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique V_e^{cla} n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [17-18]. Une manière de

définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dép} + V_{ee}^{dép} \quad (1-19)$$

Ce terme d'échange-corrélation qui se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (F_{HK}) veut dire que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_e[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c.-à-d. l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations.

A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel ($V_{ext}(\vec{r})$), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_e^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif.

- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe ($V_{ext}(\vec{r})$), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction est le Potentiel d'échange – corrélation définit comme suit :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1-20)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N_e électrons sans interaction implique la résolution de N_e équations de Schrödinger (mono-électronique)

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn et Sham

1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1-21)$$

2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N_e équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_i) :

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1-22)$$

3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électronique :

$$\varphi_i(\vec{r}_1) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \quad (1-23)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ avec l'équation (1-21) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (1-22) pour φ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (1-23) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{\text{eff}}(\vec{r})$, etc...

L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numérique classique de minimisation.

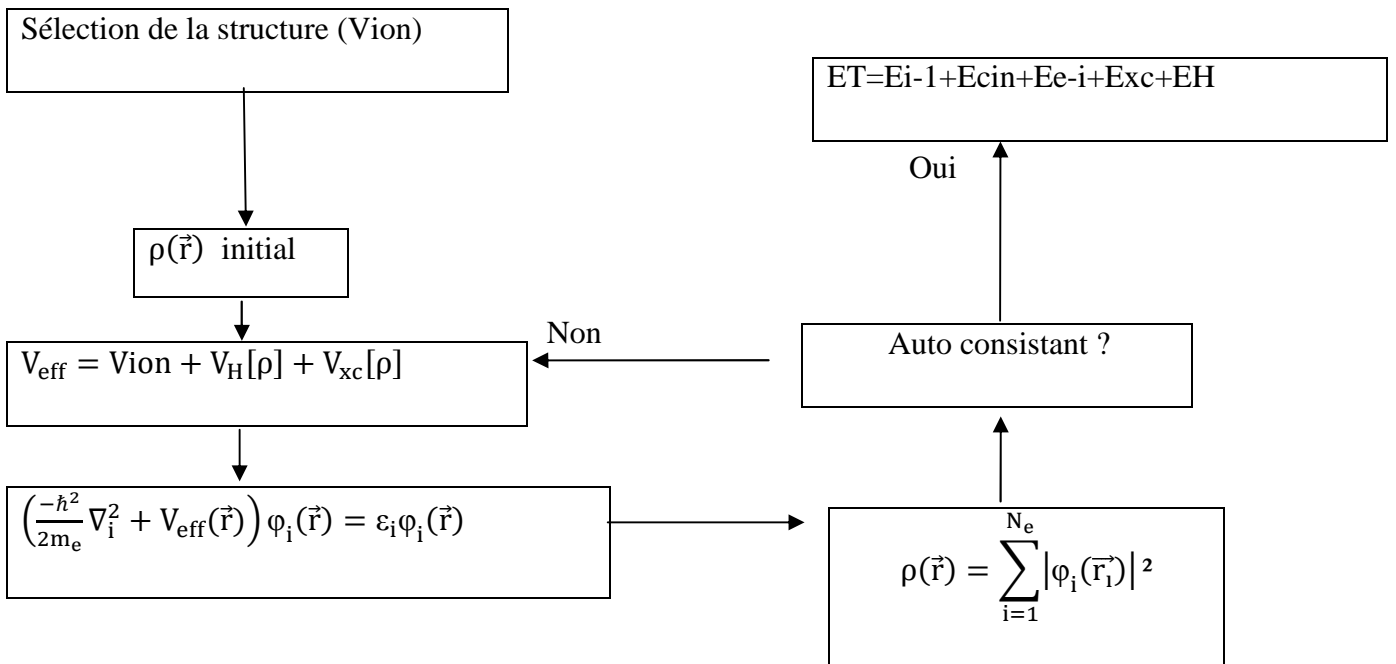


Figure 1-1 : Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, ce pendant la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $E_{xc}[\rho]$ est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

1-7-1- 4 - Traitement de l'échange et de corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans ce formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélations ont été envisagées [27].

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'échange, la corrélation dynamique et les corrélations non dynamiques.

** Les effets d'échange résultent de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree – Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

** L'effet de corrélation désigne les corrélations entre le mouvement électronique résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Il correspond essentiellement aux effets de corrélations pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

** Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de « self-interaction » qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange – corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

1-7-1-4-1- Approximation de la densité locale LDA (Local Density

Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} .

Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement ; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [19] est de la forme :

$$E_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3 r \quad (1-24)$$

Où $\epsilon_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange –correlation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$.

Trouver la fonction $\epsilon_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle. La première évaluation précise a été faite en 1980 par Ceperley et Alder [19].

D'autres travaux tels de Perdew-Zunger [20] et Ortiz-Ballone [21] modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalentes.

L'approximation de la densité locale LDA ignore complètement les corrections d'échange –correlation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. [26]. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

1-7-1-4-2- Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation):

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange–correlation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [22] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{ex}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r})))d^3 r \quad (1-25)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r})))$ comme les formes de Becke [23], de Perdew et wang [24] et la plus

populaire Perdew, Burke et Enzerhoft (PBE)[25]. La fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange –corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant, cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

Chapitre : 02

➤ *Méthode Pseudo-
potentiel et Ondes
Planes.*

2-1- Les Pseudopotentiels :

2-1-1- Introduction :

A l'aide des concepts développés au premier chapitre, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham . Le problème qui se pose est les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales , comme par exemple les orbitales d .

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autre, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyen de calculs extrêmement puissants.

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

2-1-2- Qu'est –ce qu'un pseudopotentiel ?

On cherche à étudier le système {noyau + électrons } et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (2-1)$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus et Ω et le volume de la cellule.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : Les électrons du cœur (ceux des couches les plus proche du noyau, et qui ne effecte par les potentiels créés par les noyaux environnants) et les électrons de valence, Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas au liaison chimiques, En outre, elle sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elle possèdent généralement de forte oscillations autour de noyau .En revanche, les orbitales de valences sont peu

localisées et s'étendent donc loin du noyau, ce sont-elles qui déterminent au premier les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, Ce qui influe sur le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés.

L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Le système que l'on traite à présent des cœurs gelés n'est plus le système $\{\text{noyau} + \text{électrons}\}$, mais $\{(\text{noyau} + \text{électrons de coeur} + \text{électrons de valence}, \text{ c-à-d cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.}$

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible , d'une part , qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur , et d'autre part , qui conduit , pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, aux 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 choisi appelé rayon de coupure r_c .

Ces fonctions propres, appelées pseudofonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudopotentiel possède deux choses importantes : sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure E_{cut} . Plus ce paramètre est petit plus le pseudopotentiel et la capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriété du matériau considéré, c.-à-d, qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamique différents)

Il existe quatre grands types de pseudopotentiel , qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- _ Les pseudopotentiels : à norme conservée introduits par Hamann et al
- _ Les pseudopotentiels : Ultra-doux introduit par Vanderbilt [28]
- _ Les pseudopotentiels : dual-space gaussian introduit par Geodecker et al [29-30]

– Le pseudopotentiel projeté PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented-wave » [31], qui ne conservent pas la norme.

2-1-3- Les pseudopotentiel à norme conservée :

On se place d'emblée dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m) . La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (2-2)$$

Où $R_{n,l}$ est la partie radiale et les $Y_{l,m}$ sont les harmonique sphériques.

Or étant donné la symétrie sphérique de l'atome. On peut considérer une équation du type Schrödinger radiale ou n'intervient que la partie radiale de la fonction d'ondes $R_{n,l}$.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

- 1- Egalité des pseudo valeurs propres (PS : pseudopotentiel) et réelles (AE : tous les electrons) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (2-3)$$

- 2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c c.-à-d. pour $r > r_c$ on a :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (2-4)$$

- 3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (2-5)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour

$r > r_c$ La figure (2-1) illustre le tracé d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [31]

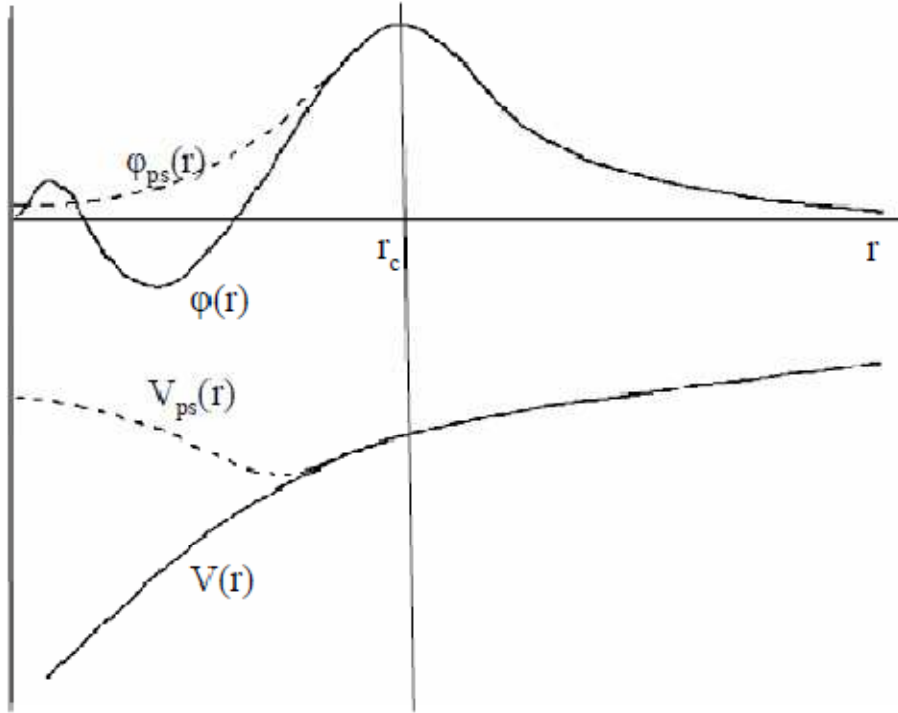


Figure2-1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valences $V_{scr,l}^{ps}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{ps} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{ps}(r)} [rR_l^{ps}(r)] \quad (2-6)$$

On rappelle que le pseudopotentiel est sans singularité sauf à l'origine, ce qui permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{ps}(\vec{r})$ et d'échange-corrélation $V_{sc}^{ps}(\vec{r})$ calculé à partir des pseudofonctions d'ondes. On obtient un pseudopotentiel ionique :

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{ps}(\vec{r}) - V_H^{ps}(\vec{r}) - V_{sc}^{ps}(\vec{r}) \quad (2-7)$$

Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur, On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et en une autre partie non-locale qui prend en compte la dépendances en l On écrit la forme semi _ locale du pseudopotentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) + \sum_i V_{nonlocal}(\vec{r})\hat{P}_l \quad (2-8)$$

où $V_{ion,local}^{ps}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel local, ou $V_{nonlocal}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel non local pour la composante de moment angulaire l , \hat{P}_l est la projection de la 2^{ème} composante de l ($\hat{P}_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$). Ce pseudopotentiel ionique est le pseudopotentiel qui doit remplacer $V_{ext}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham.

Il existe différentes formes paramétrées des pseudopotentiels à normes conservées. Nous avons utilisé les pseudopotentiels de Troullier –Martins [31]

2-1- 4- Les Pseudopotentiels de Troullier et Martins :

Troullier et Martins ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord , Ils prolongent la pseudofonction 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 :

$$P_l^{ps}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}) & si \ r \geq r_c \\ r^l \exp(P(r)) & si \ r \leq r_c \end{cases} \quad (2-9)$$

où $P(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}$

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

- La conservation de la norme.
- L'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudofonctions d'ondes, ainsi que de leur quatre premières dérivée pour $r = r_c$
- L'annulation de la dérivée première des pseudofonctions d'ondes pour $r = 0$. Cette approche est destinée à obtenir des pseudopotentiels bien lisses.

2-1-5- Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique :

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la figure (2-2), à partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self-consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on peut choisir celle que l'on va considérer comme des orbitales des valences. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie que :

- Les pseudofonctions d'ondes des états de valences sont bien égales aux fonctions d'ondes AE des états de valences au-delà du rayon de coupure choisi.
- Les pseudo valeurs propres sont égales aux valeurs propres AE des états de valences.

Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à la tester.

La méthode du pseudopotentiel a permis de simplifier le problème considérablement :

- Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.
- La taille de la base est réduite (La pseudofonction est simple que celle faisant intervenir tous les électrons).
- En plus, Les effets relativistes qui sont importants pour les éléments lourds peuvent être incluses dans la construction du pseudopotentiel.

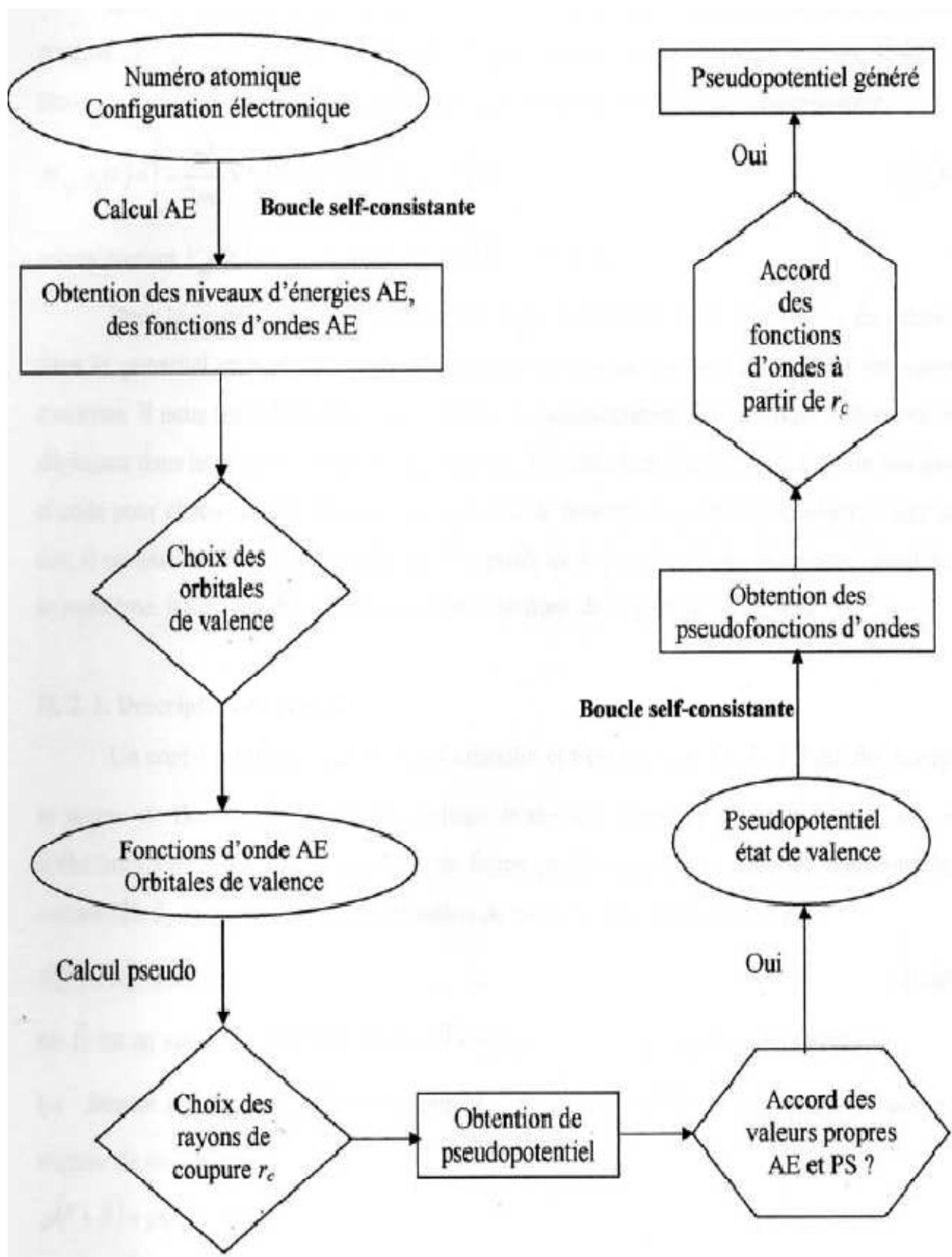


Figure 2-2 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier Martins

2-1-6- Les pseudopotentiels de Vanderbilt (*ultra soft*)

Vanderbilt , En 1990 [28] a construit une nouvelle classe des pseudopotentiels dans laquelle les pseudofonctions d'ondes peuvent être arbitrairement lisse dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d' « ultra soft ». Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée .

L'utilisation des pseudopotentiels de Vanderbilt mène à une complexité notable de la description du système. Tout d'abord, deux fois plus de projecteurs sont nécessaires pour construire le pseudopotentiel.

2-2-Le théorème de Bloch et les ondes planes :

2-2-1- les ondes planes :

Dans les parties précédentes, nous avons introduit une description utilisable de façon pratique du système {noyau + électrons}. Nous sommes arrivés aux équations de Kohn et Sham du type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon self-consistante :

$$H_{eff}\varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2-10)$$

et $V_{eff}(\vec{r}) = V_{pseud}(\vec{r})[\rho(\vec{r})] + V_H(\vec{r})[\rho(\vec{r})] + V_{XC}(\vec{r})[\rho(\vec{r})]$

Dans le cristal parfait , les équations de Kohn et Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo noyaux et par tous autres électrons . Il nous reste donc une tâche énorme : la présentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons, ce qui rend de nouveau le problème insoluble. Dans ce cas, il est nécessaire et indispensable de tirer profit de la périodicité du cristal pour simplifier le problème. Pour atteindre ce but, nous nous

servirons de la symétrie du cristal.

2-2-2-Description du cristal :

Un cristal est définie par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal, le système étudié consistera en une collection d'ion et d'électrons contenus dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les cotés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, le potentiel a la symétrie de translation du réseau, donc il est périodique.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \tag{2-11}$$

et \vec{R} est un vecteur primitif du réseau : $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ et les n_i sont des entiers.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel effectif Kohn et Sham $V_{eff}(\vec{r})$ ont \vec{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \tag{2-12}$$

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r})$$

Cette périodicité de potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ constitue la base sur laquelle peut être développé le théorème de Bloch.

2-2-3-Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [32] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal.

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ de même période que le cristal :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \exp[i(\vec{K} \cdot \vec{R})] f_i(\vec{r}) \tag{2-13}$$

où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} \exp[i \cdot \vec{G} \cdot \vec{r}] \tag{2-14}$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i, \vec{K}+\vec{G}} \exp[i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}] \quad (2-15)$$

Où \vec{K} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{K} .

2-2-4- Développement sur une base d'ondes planes :

L'idée pour représenter les fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{K}, \vec{r})$ dans l'équation (2-15) est un développement en ondes planes, ces dernières présentent les avantages d'un formalisme simple et de former une base complète.

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{K}, \vec{r})$. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{G} , combinaison linéaire des vecteurs du réseau réciproque, d'autre part, les vecteurs \vec{K} appartenant à la première zone de Brillouin sont également en nombre infini.

La taille de la base d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes électroniques est déterminée par un **cutoff** ou énergie de coupure qui représente l'énergie cinétique maximale (E_{cut}), elle limite le nombre d'onde employé.

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \quad (2-16)$$

La valeur de cette énergie dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudopotentiel pour la description de l'interaction cœur-valence.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} on doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

2-2-5- Résolution du problème par un calcul self-consistant :

L'équation de Kohn et Sham (2-10) est équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, contenant un potentiel effectif qui peut être déterminé de façon Self-consistante. Pour cela, on choisit une densité de charge électronique de départ, à partir de laquelle on calcule le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange–corrélation dans l'approximation choisie. Les matrices de L'Hamiltonien pour chaque point doivent être construites et diagonalisées pour obtenir les états propres de Kohn et sham . Ces états propres vont générer une densité de charge déférente de charge de départ. Un nouveau jeu de matrices de l'Hamiltonien doit être alors construit en utilisant les nouveaux potentiels électroniques.

Les états propres de ces nouveaux Hamiltonien sont alors obtenus et ce processus peut continuer jusqu'à la satisfaction de la convergence. La procédure de calcul de l'énergie totale est représentée sur la figure (2-3)

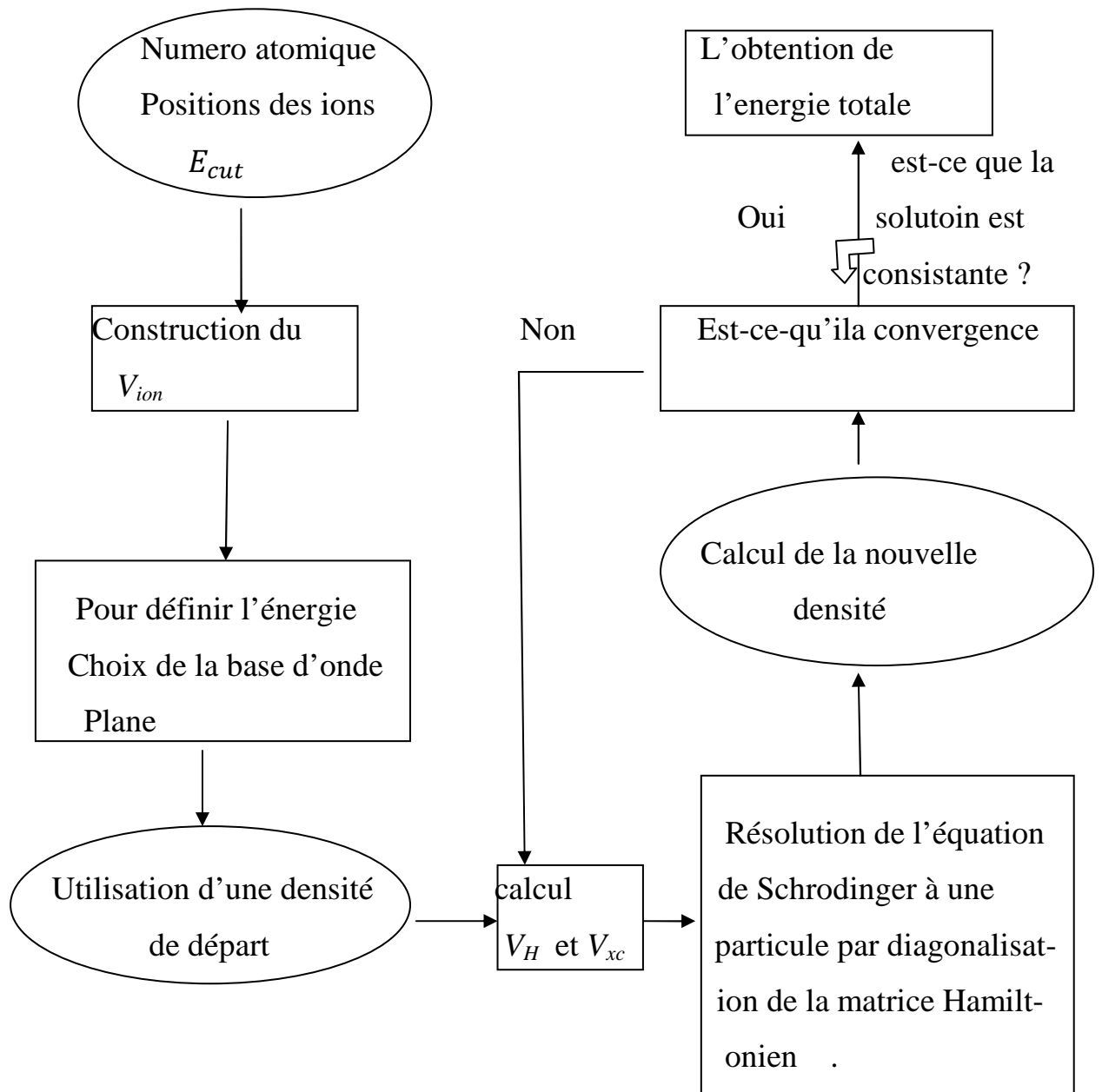


Figure 2-3 : Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide pour la méthode de type pseudopotentiels-ondes planes.

2- 3- Le code Abinit

Tout le travail contenu dans ce mémoire a été effectué en utilisant le code **Abinit** [<http://www.abinit.org>]. **Abinit** est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, et la réponse linéaire (DFPT), en utilisant des pseudopotentiels et une base d'ondes planes. **Abinit** comprend également des options pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, ou de générer la matrice dynamique, charge effectives de Born et les tenseurs diélectriques.

Le programme **Abinit** est un programme de premiers principes qui permet de calculer les propriétés des molécules et des solides. Une des avantages de ce code est que c'est un logiciel libre. Abinit est un projet distribué sous licence GNU (GPL <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>) par lequel les sources soient et doivent rester librement accessibles à n'importe qui.

Chapitre : 03

➤ *La dynamique du
réseau et les propriétés
thermodynamiques.*

3-1- Intoduction :

En physique de la matière condensée, un phonon désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin. Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière des mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique.

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes normaux de vibrations ont une grande importance parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes. Les modes normaux de vibration peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau [33].

Pour étudier les phonons une approche perturbatrice a été développée depuis 1984 [34], la théorie de perturbation, avec un effort de calcul comparable à celui d'un calcul dans un système ordonné non perturbé. Maintenant, il est possible d'obtenir les spectres des dispersions des phonons dans une grille fine de vecteur d'onde qui couvre entièrement la zone de Brillouin, avec une exactitude comparable avec les données obtenue par l'expérience de diffractions des neutrons, desquelles plusieurs propriétés physique du système peuvent être calculées (la capacité calorifique, les coefficient de dilatation, la propagation des ondes acoustique, la dépendance en température du gap d'énergie , etc.....)

Dans ce chapitre, on présente la théorie moderne pour calculer les propriétés vibrationnelles des cristaux et leurs propriétés thermodynamique qui s'en déduisent. Les modèles théoriques de la dynamique des réseaux [35] permettent de reproduire les valeurs expérimentales avec une grande précision par l'ajustement des paramètres des modèles aux valeurs empiriques. Tandis que, dans ces dernières années le besoin à des approches des premiers principes a grandi. Nous commençons par présenter les notions de vibration de réseau et la relation de dispersion.

3-2- Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique

unidimensionnel :

Considérons un ensemble d'ions de masse M distribués le long d'une droite en des points séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur de réseau de Bravais est $R = na$, pour n entier, **figure 3-1**. Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre qui oscille autour de na .

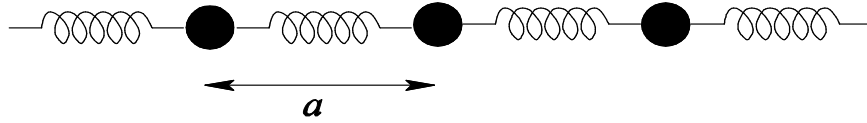


Figure 3-1 : Chaîne linéaire monoatomique

Pour simplifier, nous supposons que seuls les ions voisins interagissent. De telle manière que nous puissions prendre l'énergie potentielle harmonique sous la forme

$$U^{harm} = \frac{1}{2}K \sum [u(na) - u([n + 1]a)]^2 \quad (3.1)$$

où $K = \left. \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \right|_{x=a} = \phi''(a)$ et $\phi(x)$ étant l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance x sur la droite et K s'appelle la constante de force entre les deux atomes. Les équations de mouvements sont donc :

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K[2u(na) - u([n - 1]a) - u([n + 1]a)] \quad (3.2)$$

Ce sont précisément les équations qui seraient satisfaites si chaque ion était lié à ses deux voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur K (et de longueur à l'équilibre a , bien que les équations soient en fait indépendantes de la longueur à l'équilibre du ressort). Si le nombre d'atomes N de la chaîne est fini, il faut encore préciser qu'elles sont les conditions aux limites. Lorsque N est grand et que l'on ne s'intéresse pas à ce que se passe aux extrémités de la chaîne, on peut donc choisir les conditions aux limites les plus simples du point de vue mathématique. Nous choisissons les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman. Dans une chaîne linéaire, cette condition s'exprime facilement : il suffit de joindre les deux extrémités lointaines de la chaîne par un ressort supplémentaire identique aux ressorts reliant les ions internes.

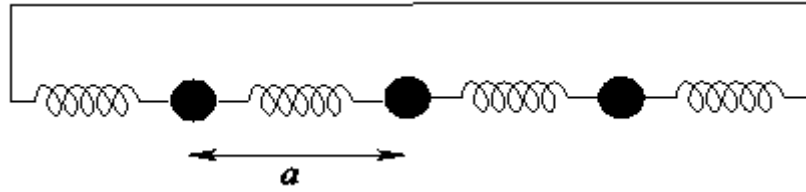


Figure 3-2 : les conditions périodique de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire.

Nous pouvons utiliser l'équation (3.1) pour décrire chacun des N ions ($n = 1, 2, \dots, N$), à condition d'interpréter $u([N + 1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$ et de $u(a)$ respectivement, comme suit :

$$u([N + 1]a) = u(a) \quad , \quad u(0) = u(Na) \quad (3.3)$$

Nous cherchons des solutions de (3.2) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.4)$$

La condition aux limites périodique (3.3) exige que :

$$e^{ikNa} = 1 \quad (3.5)$$

Qui, à son tour, exige que k soit de la forme :

$$k = \frac{2\pi n}{a N} \quad , \quad n \text{ est un entier} \quad (3.6)$$

Remarquons que si k varie de $2\pi/a$ le déplacement $u(na)$ défini (3.4) reste inchangé. Par conséquent, il y a exactement N valeurs de k compatible avec (3.6) qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\pi/a$ et π/a (zone de Brillouin à une dimension). En remplaçant (3.4) dans (3.2) on trouve que :

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} &= -K[-2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna - \omega t)} \\ &= -2K(1 - \cos ka)e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

et par conséquent, on a une solution pour chaque valeur de k donnée, pourvu que $\omega = \omega(k)$, où

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \sin \left| \frac{1}{2}ka \right| \quad (3.8)$$

Les solutions décrivant les déplacements réels des ions sont données par les parties réelles ou imaginaires de (3.4) :

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{cases} \quad (3.9)$$

Puisque ω est une fonction paire de \vec{k} , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (3.8), car les solutions (3.9) déterminées par k et $-\omega(k)$ sont identiques à celles déterminées par $-k$ et $\omega(k) = \omega(-k)$. Nous avons par conséquent N valeurs distinctes de k , chacune avec une fréquence unique $\omega(k)$, et ainsi l'équation (3.9) fournit $2N$ solutions indépendantes. On peut déterminer un mouvement arbitraire de la chaîne en spécifiant les N positions initiales et les N vitesses initiales des ions, puisque celles-ci peuvent toujours être écrites en termes de combinaisons linéaires des $2N$ solutions indépendantes (3.9), nous avons trouvé une solution complète du problème.

Les solutions (3.9) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \frac{\omega}{k}$ et une vitesse de groupe $\vec{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$. La fréquence ω est tracée en fonction du vecteur d'onde k dans la **figure 3-3**, et cette courbe porte le nom *courbe de dispersion*. Lorsque k est petit devant π/a (c'est-à-dire, la longueur d'onde λ est grande par rapport à la distance entre les particules), ω est linéaire en fonction k :

$$\omega = \left(a \sqrt{\frac{K}{M}} \right) |k| \quad (3.10)$$

C'est le comportement que nous rencontrons pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu, la vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales (ondes non-dispersives). L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret, et que la relation linéaire entre ω et k disparaît lorsque $\lambda \sim a$. La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe v_g diminue lorsque k augmente.

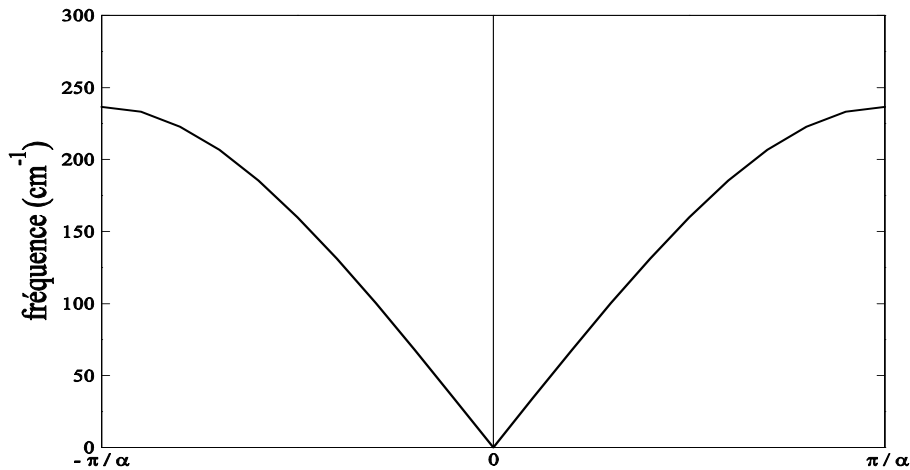


Figure 3-3 Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.

Dans le cas où l'on tient compte des interactions au-delà des plus proches voisins, le comportement général de $\omega(k)$ ne change pas, $\omega(k)$ varie linéairement pour de faibles valeurs de k par rapport à π/a et $\partial\omega/\partial k$ s'annule en $\pm\pi/a$ (aux bords de la zone de Brillouin à une dimension).

3-3 - Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base :

Prenons le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé d'atomes identiques, mais ayant deux atomes par cellule primitive. Pour simplifier les notations, nous supposons que chaque atome n n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et nous notons par K et G les constantes de force correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule (séparés par la distance d) et de 2 cellules voisines (séparés par $a - d$).

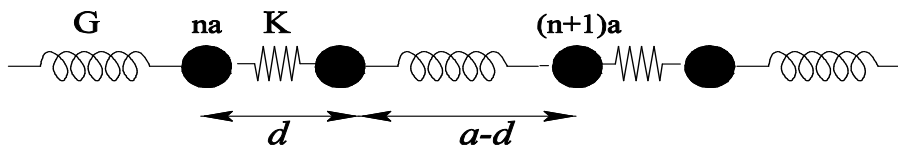


Figure 3-4 : Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternés.

L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas :

$$U^{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_{n-1})^2 \quad (3-11)$$

où nous avons noté respectivement par u_n et v_n les déplacements des ions qui oscillent autour du site na et $(na + d)$, en accord avec l'hypothèse $d \leq \frac{a}{2}$ et $K \geq G$.

Les équations de mouvements s'écrivent :

$$M \ddot{u}_n = - \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_n} = -K(u_n - v_n) - G(u_n - v_{n-1}) \quad (3.12)$$

$$M \ddot{v}_n = - \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial v_n} = K(u_n - v_n) + G(u_{n+1} - v_n)$$

Nous cherchons à nouveau des solutions du type :

$$u_n = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \quad (3.13)$$

$$v_n = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives des déplacements des deux atomes de la base. Les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman imposent que $e^{ikNa} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi n}{a N}$, n est un entier.

En remplaçant les expressions (3.13) dans les équations de mouvement (3.12), on obtient le système d'équations linéaires :

$$[M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + [K + Ge^{-ika}]\epsilon_2 = 0 \quad (3.14)$$

$$[K + Ge^{ika}]\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 = 0$$

Les solutions correspondent aux fréquences propres $\omega(k)$ qui annulent le déterminant sont :

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{(K + G)^2 - 4KG \sin^2 \frac{ka}{2}} \quad (3.15)$$

avec :

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (3.16)$$

Ainsi pour chacune des N valeurs de k il y a deux solutions, ce qui correspond à $2N$ modes normaux de vibrations, les deux solutions $\omega(k)$ de (3.15) sont **les deux branches de la relation de dispersion**, elles sont représentées dans la **figure 3-5**.

La branche inférieure, dite **acoustique** a la même structure que celle obtenue dans le cas d'une base monoatomique. La relation entre ω et k est linéaire pour de faible valeur de k , sa vitesse de groupe s'annule en bord de zone. La branche supérieure est dite **optique** car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le comportement optique de ces cristaux.

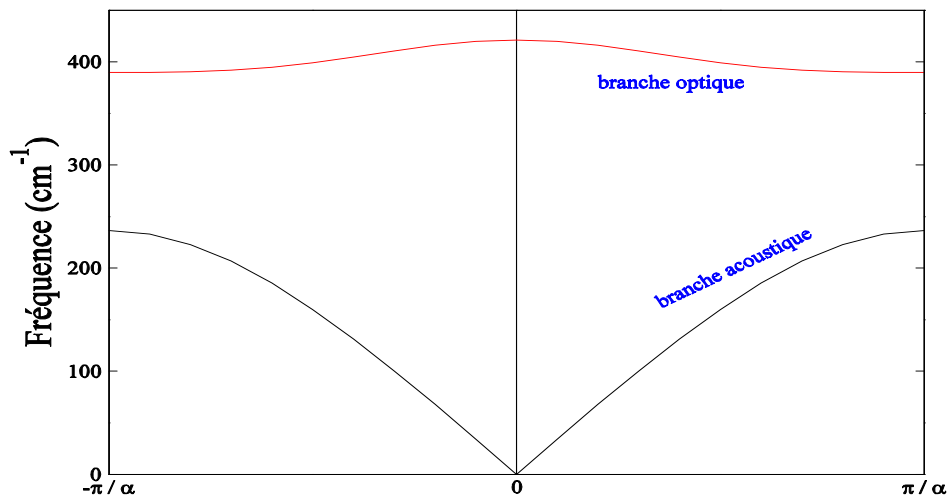


Figure 3-5 : Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.

On peut obtenir plus d'indications sur la nature des deux branches en considérant quelques cas particuliers :

- Cas où $k \ll \pi/a$

Dans ce cas les solutions (3.15) sont données par :

$$\omega_+ \cong \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - 0(ka)^2 \quad (3.17)$$

$$\omega_- \cong \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}} (ka)$$

La solution ω_- correspond au mode acoustique, elle est telle que $\epsilon_1 = \epsilon_2$, ce qui signifie que les mouvements de deux ions d'une même cellule unité sont en phase. La solution ω_+ qui correspond au mode optique, est telle que $\epsilon_1 = -\epsilon_2$. Ainsi pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase.

Cas où $k = \pi/a$

Dans ce cas les fréquences ω sont données par :

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad (3.18)$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2G}{M}}$$

correspondant respectivement à $\epsilon_1 = -\epsilon_2$ et $\epsilon_1 = +\epsilon_2$ dans ce cas ($k = \pi/a$) les mouvements dans deux cellules voisines sont en opposition de phase. Dans chaque cas, seul un type de distance (d ou $(a-d)$) est modifiée, ce qui explique que les fréquences dépendent uniquement de K ou G .

Pour résumer on peut dire que : dans le cas acoustique les ions d'une cellule primitive se déplacent essentiellement en phase. La dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules, dans le cas optique les ions d'une même cellule vibrent l'un

par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

Dans le cas à trois dimensions, pour une cellule primitive avec une base de p atomes, il apparaît $3N$ modes acoustiques et $(3p - 3)N$ modes optiques de vibration. Le comportement qualitatif est le même que celui calculé dans le cas à une dimension. Et aussi dans ce cas, il est important d'examiner l'orientation du vecteur polarisation. Dans un milieu isotrope on peut toujours choisir les directions de polarisation, pour un vecteur k donné, de telle sorte qu'une direction (mode longitudinal) soit parallèle à k , et deux directions (modes transverses) soient perpendiculaires à k .

3- 4- Les constantes des forces et la dynamique du réseau :

On considère un cristal à trois dimensions construit par N cellules avec n atomes dans la cellule primitive. La position de la $i^{\text{ème}}$ atome d'une cellule générique du cristal non perturbé est définie comme :

$$R_{L,i} = R_L + \tau_i \quad , i = 1,2,3, \dots, n \quad (3.19)$$

avec le vecteur du réseau R_L peut être exprimé en terme des vecteurs de base a_L comme suit :

$$R_L = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad , \text{où } L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (3.20)$$

les $\{n_L\}$ sont des entiers, et la position de la $i^{\text{ème}}$ atome est donnée par :

$$\tau_i = x_1^i a_1 + x_2^i a_2 + x_3^i a_3 \quad 0 \leq x_j^i < 1 \quad (3.21)$$

Dans l'approximation harmonique, on assume que les déplacements au voisinage des positions d'équilibre sont petits. Pour cela l'énergie potentielle effective totale du cristal peut être exprimée en terme des déplacements définis par :

$$R_{L,i} \rightarrow R_{L,i} + u(R_L) \quad (3.22)$$

comme un développement de Taylor du second ordre :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} u_i(R_L) \cdot C_{i,j}(R_L, R_{L'}) \cdot u_j(R_{L'}) + 0(u^3) \quad (3.23)$$

Les coefficients $C_{\alpha i, \beta j}(R_L, R_{L'})$ qui apparaissent dans l'équation (3.23) sont nommés les constantes des forces interatomiques et sont données par :

$$C_{\alpha i, \beta j}(R_L, R_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(R_L) \partial u_{\beta j}(R_{L'})} \right|_0 \quad (3.24)$$

Où la deuxième dérivée est calculée à l'équilibre. Pour alléger la notation, dans ce qui suit l'indice L sera ignoré. La différenciation de l'équation (3.23) par rapport à $u_{\alpha i}(R)$ nous permet d'écrire la force exercée sur un atome dans le site R_i :

$$F_i(R) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(R)} = - \sum_{R',j} C_{i,j}(R, R') \cdot u_j(R') + 0(u^2) \quad (3.25)$$

Les constantes de force définies par l'équation (3.24) ne sont pas des quantités indépendantes, mais elles sont reliées entre elles par la symétrie du cristal. En particulier, à cause de l'invariance translatif du cristal, les constantes de force dépendent seulement de la différence $R - R'$ et satisfaire la relation :

$$\sum_{R',j} C_{i,j}(R - R') = 0 \quad (3.26)$$

L'équation (3.26) exprime la conservation de l'énergie potentielle lorsqu'une translation uniforme du cristal est accomplie. Cette propriété est reliée à l'annulation des fréquences des modes acoustiques au centre de la zone de Brillouin.

D'après l'équation (3.25), les équations classiques du mouvement sont :

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R',j} C_{i,j}(R - R') \cdot u_j(R') \quad (3.27)$$

L'invariance de translation nécessite que les solutions de l'ensemble infini des équations couplées (3.27) puissent être écrites sous la forme de fonction de Bloch :

$$u_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{R} - i\omega t} \quad (3.28)$$

Les valeurs permises de \mathbf{q} sont choisies de telle sorte qu'elles vérifient les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman par la substitution de (3.28) dans (3.27), on obtient l'équation :

$$\omega^2 u_i = \sum_j \tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q}) \cdot u_j \quad (3.29)$$

On a introduit la transformation de Fourier discontinue :

$$\tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} C_{i,j}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \quad (3.30)$$

La matrice $\tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q})$ définie par l'équation (3.30) est nommée la matrice dynamique du cristal, et les fréquences des phonons sont alors obtenues par la diagonalisation de cette matrice. La matrice dynamique est une matrice hermitique ($3N \times 3N$), qui possède des propriétés bien connues :

$$\tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q}^*))^T \quad (3.31)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\mathbf{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q})^* \quad (3.32)$$

Le problème aux valeurs propres dans l'équation (3.29), admet $3n$ solution pour ω^2 dans chaque point \mathbf{q} de la zone de Brillouin ; ces solutions seront notées par $\omega_m^2(\mathbf{q})$, où $m = 1, 2, \dots, n$ et peuvent être interprétées comme des branches d'une fonction $\omega^2(\mathbf{q})$. Les relations exprimées par les équations $\omega = \omega_m(\mathbf{q})$ sont connues comme des relations de dispersion.

L'herméticité de $\tilde{D}_{ij}(q)$ nous permet de choisir les vecteurs propres $u_{i,q}^m$ qui satisfont les relations d'orthonormalité et de fermeture suivantes.

$$\sum_i (u_{i,q}^m)^* \cdot u_{i,q}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (3.33)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i,q})^* u_{\alpha' ij,q} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'}$$

3-5 - Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) :

3-5-1- 1-Introduction :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec méthodes Hartree-Fock. De plus elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les méthodes Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique pourquoi la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologique, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométallique, etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, etc.)

Toutes fois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais de la DFT sur certains systèmes. Et il n'existe aucun véritable critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

Alors, il existe la DFPT comme une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [39-41]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

Dans ce paragraphe, on se propose d'introduire les notions nécessaires au calcul des propriétés dynamiques d'un solide. à savoir, les deux hypothèses du calcul : les approximations adiabatique et

harmonique. Ces deux dernières approximations, sont formulées dans le cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique d'un système quelconque.

3-5-1-2- L'approximation harmonique :

D'une façon générale, cette approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiner au voisinage de leur position d'équilibre \vec{R}_{0I} . Alors l'énergie $E(\vec{R})$ du système peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésiennes des déplacements atomiques $\vec{u}_{I\alpha}$

$$E(\vec{R}) = E_0 + \sum_i \left. \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{i\alpha}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_{0I}} \vec{u}_{I\alpha} + \sum_{I,J} \left. \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_{0I}} \vec{u}_{j\beta} \quad (3-34)$$

Avec $\vec{u}_{I\alpha} = \vec{R}_I - \vec{R}_{0I}$ est le vecteur de déplacement de l'atome I par rapport à sa position d'équilibre dans la direction α .

3-5-2- Etude des propriétés vibrationnelles à partir de la théorie de la structure électronique – Réponse linéaire :

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de De Cicco et Johnson [37], et ceux de Pick, Cohen et Martin [38], il est à noter que les constantes de force harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques des degrés de liberté électroniques dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer [39]. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons.

Le calcul des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et de la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant en mouvement dans un champ de noyaux fixes $E(R)$, pour réaliser cette tâche, nous pouvons appliquer le théorème de Hellmann-Feynman [40,41] qui consiste à dire que la force généralisée associée à une perturbation λ (paramètre externe) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = - \int \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda} d\vec{r} \quad (3-35)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les coordonnées nucléaires agissent Comme des paramètres dans l'Hamiltonien électronique. La force agissant sur l'i-ième noyau dans l'état fondamental est :

$$F_I = - \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \quad (3-36)$$

On va considérer maintenant que les déplacements des atomes autour de leurs positions d'équilibre subissent des perturbations .Alors, le théorème de Halleman –Feynman établit que :

$$F_I = - \int \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} dr - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \quad (3-37)$$

Ou $\rho_R(\vec{r})$ est la densité de charge électronique dans l'état fondamental correspondant à la configuration nucléaire R , $V_R(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction électro-noyau et $E_N(\vec{r})$ l'énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux différents.

La géométrie d'équilibre du système s'obtient quand les forces agissant sur un noyau individuel deviennent nulles :

$$F_I = - \left. \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \right|_{R_I=R_0} = 0 \quad (3-38)$$

Les fréquences de vibration ω sont déterminées par les valeurs propres de la matrice de la deuxième dérivée de l'énergie totale électronique pour les noyaux fixes dans les positions fixés, $E(R)$, par rapport aux positions des noyaux :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} - \omega^2 \right| = 0 \quad (3 - 39)$$

Par conséquent, les calculs du « premier principe » pour des relations de dispersion de phonons nécessitent la résolution de cette équation, et cela est possible en différenciant les forces d’Hellmann-Feynman par rapport aux coordonnées nucléaires :

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} = -\frac{\partial F_i}{\partial u_{j\beta}} = \int dr \frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_{j\beta}} \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{i\alpha}} + \int dr \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_R(\vec{r})}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (3-40)$$

Dans notre cas, $V_R(\vec{r})$ est l’énergie potentiel électron-ion, est décrite par le potentiel effectif self-consistant, $V_{eff}(\vec{r})$. Cette expression nous permet à représenter la matrice dynamique, comme une fonctionnelle de la densité électronique de charge $\rho_R(\vec{r})$. Pour obtenir la matrice dynamique ou la matrice des constantes de forces interatomique, il suffit de calculer $\rho_R(\vec{r})$ et sa réponse linéaire à une distorsion donnée de la géométrie nucléaire $\frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_i}$.

Toute cette théorie est connu comme Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [41-42].

Il est donc possible d’utiliser la procédure Self –consistante pour le calcul de $\frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_i}$ en linéarisant les équations de Kohn-Sham :

$$\Delta \rho(\vec{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N_e/2} \sum_{m \neq n} \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{eff} | \Psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (3-41)$$

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r}) + \int dr' \frac{\Delta \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho^2(\vec{r})} \quad (3-42)$$

où N_e correspond au nombre total d’électrons, Ψ_m sont les orbitaux de Kohn –Sham de particule unique, et E_m les valeurs propres de l’Hamiltonien de Kohn-Sham .

3-6- Les semi conducteurs polaires :

Dans les semi conducteurs polaires, le caractère du long porté de la force de coulomb induit un champ électrique macroscopique pour les phonons longitudinaux optiques dans la limite $q \rightarrow 0$. Pour q finie, les semi conducteurs polaires sont considérés comme des semi conducteurs non polaires. Dans la limite des longues longueurs d’ondes, il faut que le champ électrique macroscopique E qui accompagne la distorsion de réseau, soit traité avec soin, parce que le potentiel électronique correspondant, $\Phi(\vec{r}) = -E \cdot \vec{r}$, est non périodique dans la théorie de la réponse linéaire, les champs électriques sont traités durant le processus auto-cohérent effectué, pour déterminer la réponse de la densité aux déplacements des ions. Les vibrations aux longues longueurs d’ondes dans

les semi conducteurs polaires sont convenablement traitées par l'exploitation des propriétés analytiques bien connues de la matrice dynamique, dans cette limite des longueurs d'ondes, la matrice des constantes de force peut être écrite comme la somme de deux contributions l'une analytique et l'autre non analytique [42,43] :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j} = \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{\text{an}} + \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{\text{na}} \quad (3.43)$$

Où la partie analytique, \tilde{C}^{an} est la matrice calculée avec la condition aux limites électriques (CLE) qui correspond à un champ électrique macroscopique nulle, ces dernières conditions sont utilisées implicitement dans tout calcul de la structure électronique avec les conditions aux limites périodique pour la fonction d'onde électronique. La partie non analytique prend la forme générale suivante :

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{\text{na}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_{\gamma} Z_{i, \gamma \alpha}^* q_{\gamma} \sum_{\nu} Z_{j, \nu \beta}^* q_{\nu}}{\sum_{\gamma \nu} q_{\gamma} \epsilon_{\gamma \nu}^{\infty} q_{\nu}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(q Z_i^*)_{\alpha} (q Z_j^*)_{\beta}}{q \cdot \epsilon^{\infty} \cdot q} \quad (3.44)$$

Où $\epsilon_{\alpha \beta}^{\infty}$ est le tenseur diélectrique à haute fréquence (c'est-à-dire la contribution électronique au tenseur électrique statique) et $Z_{i, \alpha \beta}^*$ est le tenseur de la charge effective de Born de l' $i^{\text{ème}}$ atome dans la cellule élémentaire. L'équation (3.44) montre que toutes les informations nécessaires pour traiter la partie non analytique de la matrice dynamique réside dans la constante diélectrique macroscopique du système et dans la charge effective de Born \overline{Z}^* , tandis que, la contribution analytique peut être calculée par le négligence de toute polarisation macroscopique associée au phonon.

3-6-1- Calcul du tenseur diélectrique :

Le tenseur diélectrique relie le champ électrique écranté E au champ E_0 : $E_0 = \epsilon^{\infty} \cdot E$, les éléments de la matrice du potentiel électrostatique $\Phi_0(r) = -E_0 \cdot r$ sont mal définis dans un solide infini avec les conditions aux limites périodiques.

Pour éviter ce problème, les éléments de la matrice de Φ_0 sont écrites sous une forme insensible aux limites [44,45] :

$$\langle \varphi_{v, k} | r | \varphi_{c, k} \rangle = \frac{\langle \varphi_{v, k} | [H_{\text{SCF}}, r] | \varphi_{c, k} \rangle}{\epsilon_v - \epsilon_c} \quad (3.45)$$

Où :

$$[H_{\text{SCF}}, r] = \frac{-i\hbar P}{m} + [V_{\text{ion}}, r] \quad (3.46)$$

P est l'impulsion, et m est la masse de l'électron pour un système fini, l'équation (3.45) est une identité. Dans le cas où les conditions aux limites sont utilisées alors le coté gauche de l'équation (3.45) n'est pas bien définie, tandis que le coté droit de cette équation reste définie et ne pose pas de problème lorsqu'on passe à la limite thermodynamique. Notons que le commutateur $[V_{\text{ion}}, r]$ ne s'annule pas si l'interaction électron-ion est décrite par un potentiel non local, en effet les éléments de la matrice de la contribution du pseudopotentiel non local à $[H, r]$ entre les ondes planes sont :

$$\begin{aligned} \langle K_1 | [v_{i,l}, r_\alpha] | K_2 \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-iK_1 \cdot r} v_{i,l}(r, r') (r'_\alpha - r_\alpha) e^{iK_2 \cdot r'} dr dr' \\ &= -i \left(\frac{\partial}{\partial K_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial K_{2\alpha}} \right) \frac{1}{\Omega} \int e^{-iK_1 \cdot r} v_{i,l}(r, r') e^{-iK_2 \cdot r} dr dr' \\ &= -i \left(\frac{\partial}{\partial K_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial K_{2\alpha}} \right) \tilde{v}_{i,l}(K_1, K_2) \end{aligned} \quad (3.47)$$

En pratique, on calcule la fonction auxiliaire une fois pour toute :

$$\begin{aligned} |\Phi_{v,K}^\alpha\rangle = P_c r_\alpha |\Phi_{v,K}\rangle &= \sum_c |\Phi_{c,K}\rangle \frac{\langle \Phi_{c,K} | [H, r_\alpha] | \Phi_{v,K} \rangle}{\epsilon_{c,K} - \epsilon_{v,K}} \\ &= -P_c G_0(\epsilon_{v,K}) P_c [H, r_\alpha] |\Phi_{v,K}\rangle \end{aligned} \quad (3.48)$$

Lorsqu' on applique un champ électrique externe, le potentiel perturbateur a seulement une composante macroscopique $G = 0$, alors que le potentiel écranté a deux composantes macroscopique et microscopique $G \neq 0$. Le premier est proportionnel à la contribution électronique à la polarisation macroscopique par unité de volume P^{el} :

$$\frac{\partial P^{\text{el}}}{\partial E_\alpha} = -\frac{e}{N\Omega} \int r \frac{\partial n(r)}{\partial E_\alpha} dr \quad (3.49)$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_\alpha} = \frac{4e}{N\Omega} \sum_K \sum_{c,v} \frac{\langle \phi_{v,k} | r | \phi_{c,k} \rangle \langle \phi_{c,K} | \partial V_{SCF} / \partial E_\alpha | \phi_{v,k} \rangle}{\epsilon_{v,K} - \epsilon_{c,K}} \quad (3.50)$$

Ce résultat peut être obtenu également par la contribution de la réponse de la densité à une perturbation de vecteur d'onde fini, q : $\delta n(r) = e^{iqr} \sum_G C_G(q) e^{iGr}$. Il est facile de voir que pour des petits q on a : $C_{G=0}(q) \approx -q \cdot P^{el}$, et de vérifier l'équation (3.50). Cette équation (3.50) est bien définie aux limites [46], pourvu que les éléments de la matrice r sont traités comme dans l'équation (3.45).

L'équation (3.50) peut être utilisée pour obtenir le champ électrique écranté $E = E_0 - 4\pi P^{el}$ dans chaque itération du processus auto-cohérent. Pratiquement la valeur du champ électrique écranté ne varie pas dans le cycle auto-cohérent mais seulement la composante microscopique qui varie. Alors la polarisation macroscopique sera calculée à partir de l'équation (3.50) quand l'auto cohérence est achevée. Physiquement, le calcul de la polarisation revient à calculer la réponse à un champ électrique écranté donné, au lieu de E_0 .

Maintenant, on introduit la notation suivante pour la réponse de la fonction d'onde à un champ électrique écranté appliqué :

$$\left| \partial \phi_{v,K} / \partial E_\beta \right\rangle = P_c G_0(\epsilon_{v,K}) P_c \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_\beta} \left| \phi_{v,K} \right\rangle \quad (3.51)$$

$$\text{où } \frac{\partial V(r)}{\partial E_\beta} = e r_\beta$$

La polarisation induite est obtenue à l'aide de l'équation (3.50) et le tenseur diélectrique ϵ^∞ est finalement donné par :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_K \sum_v \left\langle \phi_{v,K}^\alpha \left| \frac{\partial \phi_{v,K}}{\partial E_\beta} \right\rangle \right\rangle \quad (3.52)$$

3-6-2- Calcul des charges effectives de Born :

Pour calculer les charges effectives de Born on procède le long d'une voie similaire. Ces charges sont simplement reliées à la polarisation macroscopique totale (ionique +

électronique), P^{tot} , induit par le phonon du centre de la zone de Brillouin avec les CLE non nul [47,48] :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_{\alpha}^{\text{tot}}}{\partial u_{\beta i q=0}} \quad (3.53)$$

où $u_{\beta i q=0}$ est l'amplitude du phonon du centre de la zone de Brillouin défini par :

$$u_{\beta i} = u_{\beta i q} e^{i q R} \quad (3.54)$$

La contribution ionique à la polarisation est triviale. Tandis que la contribution électronique est obtenue de la réponse linéaire du phonon, de la même façon que dans l'équation (3.50) et :

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_K \sum_v \left\langle \phi_{v,k}^{\alpha} \left| \frac{\partial \varphi_{v,K}}{\partial u_{\beta i q=0}} \right. \right\rangle \quad (3.55)$$

Où Z_i est la charge ionique de l' $i^{\text{ème}}$ ion, et $\partial \varphi / \partial u$ est la variation linéaire de la fonction d'onde électronique à cause de la distorsion de réseau.

3-7- Propriétés Thermodynamiques :

La thermodynamique [49] est la science qui étudie les phénomènes où intervient la grandeur « température ». Un seul atome dans un récipient a un mouvement décrit par les lois usuelles de la mécanique. Si, au contraire, on met un ensemble d'atomes et qu'on constitue un gaz, les lois de la mécanique restent certes valables, mais en plus apparaît un concept nouveau : celui de température du gaz T . La température n'existe que pour les systèmes comprenant un grand nombre de particules.

En thermodynamique, l'existence de T est simplement constatée et admise puis exploitée à partir de principe d'énoncé très général. La thermodynamique est donc une science phénoménologique. Les variables de base en thermodynamique sont des variables macroscopiques : P (pression), T (température),[54]

❖ Energie interne :

Si l'on examine ce qui se passe à l'échelle atomique, chaque molécule du système étudié possède une énergie cinétique moyenne \bar{e}_c et une énergie potentielle moyenne \bar{e}_p due aux interactions intra et intermoléculaires. L'énergie totale s'écrit donc :

$$E = N\bar{e}_c + N\bar{e}_p \quad (3.56)$$

On désigne cette énergie mécanique totale du système par E ; c'est l'énergie interne.

Chaque état d'un système est caractérisé en particulier par son énergie interne. Une intervention extérieure se traduit par une modification de \bar{e}_c ou de \bar{e}_p ou de deux grandeurs simultanément. E est donc une fonction d'état c.-à-d. elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Si le système échange de l'énergie avec l'extérieur, son énergie interne va varier. Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire que la variation d'énergie interne au cours de la transformation est égale à la somme du travail W et de la chaleur échangés : $\Delta E = W + Q$

❖ Entropie

On appelle processus réversible une transformation d'un système telle qu'il suffise d'une modification infiniment petite de l'entourage de ce système pour produire la transformation inverse.

Soit deux états d'équilibre A et B d'un système, l'intégrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Cette grandeur peut être considérée comme la variation d'une grandeur d'état S qui est l'entropie du système. Par définition :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (3.57)$$

reversible

Si l'évolution a lieu entre deux points infiniment voisins, on obtient l'expression différentielle :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Si la transformation est irréversible donc on peut écrire : $dS = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} + \sigma$

où σ est la source d'entropie. On a $\sigma > 0$ pour une transformation irréversible et $\sigma = 0$ pour une transformation réversible.

❖ Chaleur spécifique :

Lorsqu'un système absorbe une quantité de chaleur infinitésimale δQ et que sa température passe de T à $T+dT$, on définit la chaleur spécifique à volume constante [50] du système par :

$$c_v = \frac{(\delta Q)_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (3.58)$$

Loi de Dulong - Petit (1869)

La chaleur spécifique à volume constant d'un solide se définit comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3-59)$$

Généralement, il est plus facile de travailler expérimentalement à pression constante. Pour un solide, comme le volume varie peu, on peut considérer que $C_v \approx C_p$. Dans la suite, nous ne ferons pas de distinction entre ces deux grandeurs et nous parlerons simplement de la chaleur spécifique.

Dans le courant du XIXe siècle, on avait observé que la chaleur spécifique de cristaux Monoatomiques à la température ambiante était, pour une môle de matière, généralement très proche de $3R$ (loi de Dulong-Petit). L'explication fut fournie par Boltzmann, en 1871, à partir du principe d'équipartition de l'énergie.

Boltzmann avait imaginé que les atomes sont liés aux nœuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle dont le minimum définit la position d'équilibre. Au mouvement de chacun d'eux dans une direction particulière est associée une énergie :

$$E_i = p_i^2/2M + Cx_i^2/2. \quad (3-60)$$

Le principe d'équipartition de l'énergie stipule que chaque degré de liberté quadratique indépendant possède une énergie moyenne égale à $k_B T / 2$. Prenant en compte les 3 directions de l'espace l'énergie moyenne d'une môle vaut donc :

$$U = 3N_a k_B T = 3RT \quad (3-61)$$

Ce qui conduit à la relation de Dulong-Petit :

$$C_v = 3R \quad (3-62)$$

D'après ce résultat, C_v est complètement indépendant de la masse atomique M ou de la constante de rappel C . Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température.

A la fin du XIX^e siècle, les mesures systématiques ont montré que certains corps très dur comme le diamant avait une chaleur spécifique inférieure à $3R$ à température ambiante. De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, on a observé que C_v évoluait significativement avec T

[53]

❖ Energie libre F

Supposons que le système soit hors d'équilibre, mais que son volume V et sa température T soient fixés. Le volume étant fixé, aucun travail n'est pas échangé avec l'extérieur au cours de l'évolution du système donc on a : $dE = \delta Q \dots \dots \dots$ (a), et d'après le second principe de la thermodynamique on

a : $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q - TdS \leq 0 \dots \dots \dots$ (b), donc :

d'après (a) et (b) : $dE - TdS \leq 0$

Le système avec T et V fixés évoluera donc de manière à ce que : $d(E - TS) \leq 0$

La grandeur :

$$F = E - TS \tag{3-63}$$

est l'énergie libre du système.

❖ L'approximation quasi-harmonique

Cet approximation est utilisé pour donner la relation entre les fréquences des phonons dépend du volume [55]

L'expression de l'énergie libre dans l'approximation quasi-harmonique est donnée sous la forme suivante :

$$F(V, T) = E(V) + F_{\text{vib}}(\omega, T) \equiv E(V) + k_B T \sum_q \sum_j \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_j(q)}{2k_B T} \right) \right\} \tag{64}$$

Tel que : $E(V)$ est l'énergie statique du cristal de contribution électronique.

$F_{\text{vib}}(\omega, T)$: L'énergie vibrationnel de contribution de phonon.

$\omega_j(q)$: Fréquence de j mode de phonon pour chaque vecteur d'onde q

Dans ce cas l'équation d'état précédente (64) peut écrire de cette forme [55]

$$p(V, T) = -\frac{\partial E}{\partial V} - \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial V} = -\frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_q \sum_j \gamma_j(q) \varepsilon(\omega_j(q)) \quad (65)$$

tel que: le paramètre de Gruneisen est définie par

$$\gamma_j(q) = -\frac{\partial \omega_j(q)}{\partial V} \frac{V}{\omega_j(q)} \quad (66)$$

et l'énergie vibrationnel pour (q, j) est donné par

$$\varepsilon(\omega_j(q)) = \hbar \omega_j(q) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_j(q)}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (67)$$

Et la dilatation thermique est obtenu directement a partir de l'équation d'état (65)

est donnée par

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (68)$$

Et le module de Bulk pour une température donner par [56]

$$B(T) = V \left(\frac{\partial^2 V}{\partial V^2} \right)_T = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} + V \left(\frac{\partial^2 F_{\text{vib}}(\omega, T)}{\partial V^2} \right)_T \quad (69)$$

3-7-1- Calcul abinitio des grandeurs thermodynamiques :

Dans le calcul de premiers principes, Les propriétés thermodynamiques d'un système sont déterminées, la plupart du temps par les degrés de libertés de vibration du réseau [51], alors la connaissance complète du spectre de vibration avec exactitude est nécessaire pour le calcul de ces propriétés.

Le premier calcul de la propriété thermique (coefficient de dilatation dans Si) en utilisant la DFPT a été effectué en 1989 par Fleszar et Gonze [52].

La densité de phonon : la densité de modes normaux par unité de volume $g(\omega)$, telle que $g(\omega)d\omega$ représente le nombre total de modes dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$ divisée par le volume du cristal et donnée par :

$$g(\omega) = \frac{1}{3nN} \sum_{q,L} \delta(\omega - \omega(q, L)) \quad (3-70)$$

Où n est le nombre d'atome par cellule unitaire, N est le nombre de cellules unitaires et q le vecteur d'onde et L mode de phonon. La normalisation $g(\omega)$ est faite de la manière suivante :

$$\int_0^{\omega_L} g(\omega) d\omega = 1 \quad (3-71)$$

Où ω_L est la plus grande fréquence de phonon.

On cite ci-dessus les expressions des grandeurs thermodynamiques qu'on a calculées :

La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne, l'énergie libre de Helmholtz sont calculées en fonction de la température en utilisant les expressions suivantes :

La chaleur spécifique C_v du réseau est donnée par :

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (3-72)$$

L'entropie S est donnée par :

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (3-73)$$

L'énergie interne ΔE est donnée par :

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (3-74)$$

L'énergie libre de Helmholtz ΔF est donnée par :

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (3-75)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et ω_L est la plus grande fréquence du phonon.

L'enthalpie du système H :

- L'enthalpie (H) : est une fonction d'état extensive dont la variation permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation isobare d'un système thermodynamique au cours de laquelle celui-ci reçoit ou fournit un travail mécanique.

On définit la fonction d'état H à partir de l'énergie interne par la formule

$$H=U+PV \qquad (3-76)$$

Chapitre : 04

➤ *Effet de la pression sur les propriétés des solides*

Introduction :

A L'équilibre thermique, les atomes du solide vibrent autour de leurs positions d'équilibre.

Mais, lorsque des forces extérieures agissent sur le solide, celui à commence a être déformer, et les atomes changent de leurs position, jusqu' à ce que les forces internes essayent de rendre le solide à sa position d'équilibre.

Les forces agissant sur les solides sont des relations directes avec sa surface extérieure, c'est par l'intermédiaire de cette surface, que l'effet de la force se transforme à la partie interne du solide

4-1- Contraintes et déformations :**4-1- 1- Contraintes :**

Selon la direction de force appliquée on distingue trois types de contraintes [49]:

- Contrainte de traction : un matériau peut s'allonger si on lui applique une force de traction, ses dimensions augmentent.
- Contrainte de compression : si la direction de force est dans le sens opposé de celle de la traction, le matériau obéit à une compression qui conduit à une diminution de son volume total.
- Contrainte de torsion : dans ce cas le matériau est tordu, sa forme change avec le changement de son volume.

L'unité légale de contrainte est le pascal (Pa) qui correspond à 1 Newton par mètre carré. Toutes fois cette unité étant trop petite on utilise ses multiples comme le méga pascal (MPa) ou le giga pascal (GPa). Ces types de contrainte induisent une déformation dans la structure du matériau.

4-1- 2- Déformation :

Sous l'influence des forces extérieures, les atomes devient de leurs positions d'équilibre et le solide suivie une déformation à cause de cette déviation.

La chose importante dans la déformation c'est l'étude de la déviation des atomes les uns par rapport les autres, donc il s'agit d'une déviation relative et on distingue deux types de déformation : déformation élastique et déformation plastique.

4-1- 2-1- Déformation élastique :

Dans ce type de déformation, la contrainte est faible, alors la déformation sera petite et réversible, c'est-à-dire les atomes retournent à leurs positions d'origine.

4-1- 2-2- Déformation plastique :

Dans ce type, la déformation sera réversible et dépasse les limites d'élasticité des solides.

Nous définirons les composantes de déformation par les relations :

$$\begin{aligned} e_{xx} &\equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \\ e_{yy} &\equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \\ e_{zz} &\equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \quad (4-1)$$

$$e_{xy} \equiv \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$e_{yz} \equiv \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}$$

$$e_{zx} \equiv \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}$$

Avec u , v et w sont les composantes du vecteur déplacement \vec{R} de la déformation qui est défini par : $\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\vec{x} + v(\vec{r})\vec{y} + w(\vec{r})\vec{z}$

Les six coefficients $e_{\alpha\beta} (= e_{\beta\alpha})$ définissent complètement la déformation; ils sont sans dimension.

En conclusion toutes les déformations sont caractérisées par leurs composantes $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$. Pour simplifier la notation on définit (en élasticité) le tenseur des déformations d'ordre 2 noté \bar{e} , il est symétrique :

$$e_{ij} = e_{ji}$$

Notons que la dilatation δ associée à la déformation est négative dans le cas d'une pression hydrostatique. La dilatation est donc donnée par :

$$\delta = \frac{V' - V}{V} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} , \quad (4-2)$$

où les termes du deuxième ordre ont été négligés.

La contrainte est, la force qui, par unité d'aire, s'exerce à la surface d'un élément du solide, et qui est créée par le milieu qui l'entoure ; elle est homogène à une pression et elle a la dimension d'une force par unité de surface (1 Pa = 1 Newton/m²) ou d'une énergie par unité de volume. Elle comporte 18 composantes ; ce nombre se réduit à 9 composantes indépendantes $\sigma_{xx}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yx}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, \sigma_{zz}$; où le premier indice indique la direction de la force et le second dénomme la normale au plan sur lequel s'applique la force. En appliquant à un cube élémentaire la condition que l'accélération angulaire soit nulle (cas statique) et donc que le couple total soit nul ; le nombre de composantes indépendantes se réduit encore à 6. On a donc :

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} ; \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} ; \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy} . \end{aligned} \quad (4-3)$$

On conclut que la contrainte peut être caractérisée par les composantes indépendantes

Suivante : $\sigma_{xx}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zz}$. On définit le tenseur des contraintes d'ordre 2 noté $\bar{\sigma}$, il est évident qu'il est aussi symétrique: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

❖ Constantes élastiques :

La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke (1635-1702). On admet que les composantes de la déformation, sont fonctions linéaires des composantes de la contrainte. Cela conduit en terme de tenseur aux relations linéaires suivantes :

$$\bar{\epsilon} = \bar{S}\bar{\sigma} \quad (4-4)$$

Inversement les composantes de la contrainte sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation :

$$\bar{\sigma} = \check{C}\bar{\epsilon} \quad (4-5)$$

Le comportement élastique du matériau est alors modélisé par le tenseur \check{C} dit tenseur élastique d'ordre 4. On peut l'écrire sous forme d'indice:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (4-6)$$

Les coefficients C_{ijkl} sont les constantes élastiques (modules d'élasticités) du système de dimension $N.L^{-2}$. L'équation (1.5) constitutive définit une loi de comportement traduisant la réponse linéaire d'un matériau sous contrainte.

❖ Symétrie et propriétés élastiques des cristaux :

Un corps élastique soumis à une contrainte extérieure σ_{ij} subit une déformation instantanée e_{ij} et l'énergie élastique est stockée à l'intérieur du corps. Quand la contrainte est relâchée, le corps retrouve sa forme initiale immédiatement et il n'y a pas de dissipation de chaleur. De ce fait, la variation de l'énergie libre d'un cristal en compression isotherme est une fonction quadratique des éléments du tenseur de déformation dans le cas où la loi de Hooke s'applique. L'expression de l'énergie élastique s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (4-7)$$

On peut obtenir les composantes de la contrainte en dérivant E par rapport à la composante de déformation correspondante:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\partial E}{\partial e_{ij}} \\ &= c_{ijkl} e_{kl} \end{aligned} \quad (4-8)$$

On vérifie que:

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \quad (4-9)$$

Le comportement élastique d'un solide peut être caractérisé par 81 coefficients élastiques.

La symétrie du tenseur des déformations ($e_{kl} = e_{lk}$) et du tenseur des contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$)

permet de réduire le nombre des constantes d'élasticité indépendantes à 36.

Dans le but de la simplification de l'écriture tensorielle, on utilise la notation de Voigt pour les indices, définie par la règle suivante: $ij \rightarrow n$

Ces définitions entraînent une nouvelle définition des coefficients élastiques, qui n'ont plus que deux indices et sont rangés dans le tableau 6×6 . La présence de symétries particulières dans chaque maille permet de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes et d'ajouter de nouveaux liens entre les diverses composantes du tenseur C_{ijkl} .

Ainsi, le nombre des constantes d'élasticité d'un solide dans le cas le plus générale est réduit à 21.

A cet effet les constantes d'élasticité indépendantes pour les classes de quelques systèmes sont:

Système Cubique : C_{11}, C_{12}, C_{44} .

Système Hexagonal : $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{16}$.

Système Orthorhombique : $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$

Système Monoclinique : $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{45}, C_{26}, C_{36}, C_{56}$.

Système Triclinique : $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{14}, C_{24}, C_{34}, C_{15}, C_{25}, C_{35}, C_{45}, C_{16}, C_{26}, C_{36}, C_{46}, C_{56}$.

4-1- 2-3-Comportement du matériau :

D'une manière générale un solide se déforme sous l'action d'un système de contrainte ou chargement. La manière dont il se déforme dépend du comportement du matériau [51].

- **Comportement fragile :**

Le matériau ne présentant pas de domaine plastique, la rupture se produit alors que les déformations sont élastiques.

- **Comportement ductile :**

Une déformation plastique permanente, accompagnée d'un durcissement, suit la déformation élastique.

- **Comportement élastique :**

La déformation élastique (c'est-à-dire réversible) n'est pas proportionnelle à la charge qui la provoque. Un tel comportement est caractéristique de certains polymères thermoplastiques [57].

4-2- Effet de la pression hydrostatique :

Les matériaux sont en général destinés à des applications technologiques. Il devient alors nécessaire d'étudier leur comportement sous l'effet des perturbations extérieures telle que la pression, la température, le champ électrique, le champ magnétique, etc...

La pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides.

Peut introduire des variations structurales continues sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport au paramètre température.

L'effet de la pression se manifeste par la réduction du volume . Cela se fait par la diminution des distances interatomiques, variations angulaires , rotation de polyèdres , transitions structurales avec dans de nombreux cas une augmentation de la coordinance des cations et une modification de la nature des liaisons chimiques, Les propriétés physiques du matériau comprimé se modifient en fonction des variations de la structure cristalline.

5-La classification des transitions de phase :

Paul Ehrenfest proposa, en 1933, de classifier les transitions de phase d'après la dérivée de l'enthalpie libre G par rapport à P ou T :

- Ainsi, si $\partial G/\partial I$ ($I = P$ ou T) est discontinue (présence d'un "saut" dans cette dérivée), nous avons une transition dite du premier ordre. Cela se traduit par une variation brutale de la pente de la courbe $G = f(P, T)$, celle-ci change de manière discontinue lors des transitions.

- Si $\partial G/\partial I$ est continue et les dérivées secondes discontinues, nous avons alors une transition du second ordre. Dans ce cas, il n'y a pas de variation brutale de la pente sur la courbe $G = f(P, T)$.

Bien qu'utile, ce classement n'est qu'empirique et ne représente pas la réalité des mécanismes de transition. La classification d'Ehrenfest a été abandonnée car elle ne prévoyait pas la possibilité de divergence d'une dérivée de l'énergie libre. Or, de nombreux modèles, dans la limite thermodynamique, prévoient une telle divergence. La classification utilisée actuellement distingue également des transitions de premier et de second ordre, mais la définition est différente :

- Les transitions de premier ordre sont celles qui impliquent une chaleur latente. Au cours de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe. Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, toutes les parties ne subissent pas la

transition au même moment, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases soient jamais en équilibre en présence l'une de l'autre.

- Les transitions de second ordre sont des transitions dites " de phase continues " ; il n'y a pas de chaleur latente associée. [53]

Chapitre : 05

➤ Résultats et discussions

5-1- Détails de calcul:

Les calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) sont avérés les plus fiables pour obtenir les fréquences de vibration des modes de phonon dans les solides [52]. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'employer cette méthode. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité local (LDA) et les calculs ont été effectués avec le code ABINIT [58]. Le choix de ce code a été motivé par son développement ouvert et récent dans le champ des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques. Ce code utilise la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes comme base pour le développement des orbitales de Kohn-Sham. Le pseudopotentiel utilisé est celui de Trouiller-Martins [59].

5-2- Configuration électronique des composés :

Les composés Na_2S , Na_2Se et Na_2Te sont des matériaux constitués de Na qui se trouve dans la colonne I et d'un chalcogène de la colonne VI qui pourrait être le soufre (S), le sélénium (Se) ou bien le tellure (Te)

Les éléments S, Se et Te appartiennent à la même famille, possédant 6 électrons dans la couche externe et ont tendance à en gagner 2 et à donner un ion négatif.

Le Sodium possède onze (11) électrons dont 1 se trouve dans la couche externe; et il a tendance à en perdre 1 et à donner un ion positif. la configuration électronique est : $3s^1$

Pour les chalcogènes leurs configurations électroniques ainsi que leurs numéros atomiques sont rassemblés dans le **tableau 5-1**

Pour l'intégration dans la zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode des points spéciaux de Monkhorst et Pack (MP) [60]. Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew et Wang (LDA) [61].

Chalcogène	Configuration électronique	Nombre atomique
Soufre (S) [Ar]	$3s^2 3p^4$	16
Sélénium (Se) [Kr]	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	34
Tellure (Te) [Xe]	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	52

Tableau 5-1: Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments S, Se, et Te

5-3- Test de convergence en fonction du nombre de points spéciaux :

Pour obtenir les bonnes valeurs du rayon de coupure $ecut$ qui donne le nombre d'ondes planes et de nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

Test de convergence sur E_{cut}

En premier lieu, on fixe la maille des points k à $(4 \times 4 \times 4)$ et on varie $ecut$, en utilisant les paramètres de réseau expérimentaux.

Pour les matériaux Na_2S , Na_2Te on a trouvé que la valeur convenable de $ecut$ pour notre étude est de 28 Ha et pour l'autre matériau, à savoir Na_2Se , 24 Ha est suffisante (**Figure 5-1, 5-3**)

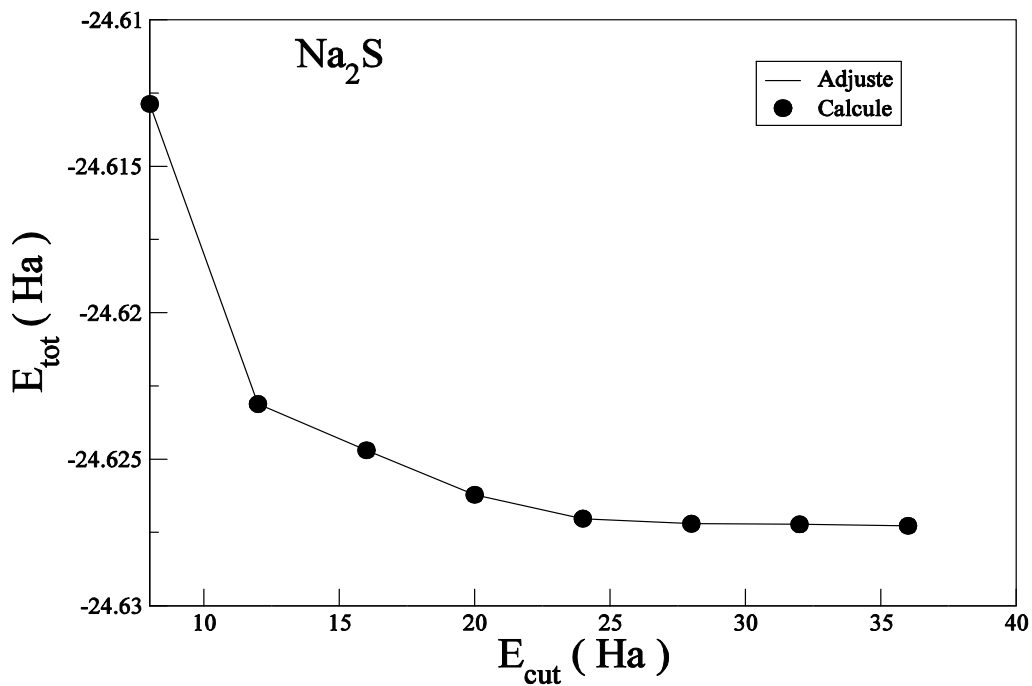


Fig. 5-1: Convergence de l'énergie totale de Na_2S en fonction de E_{cut} .

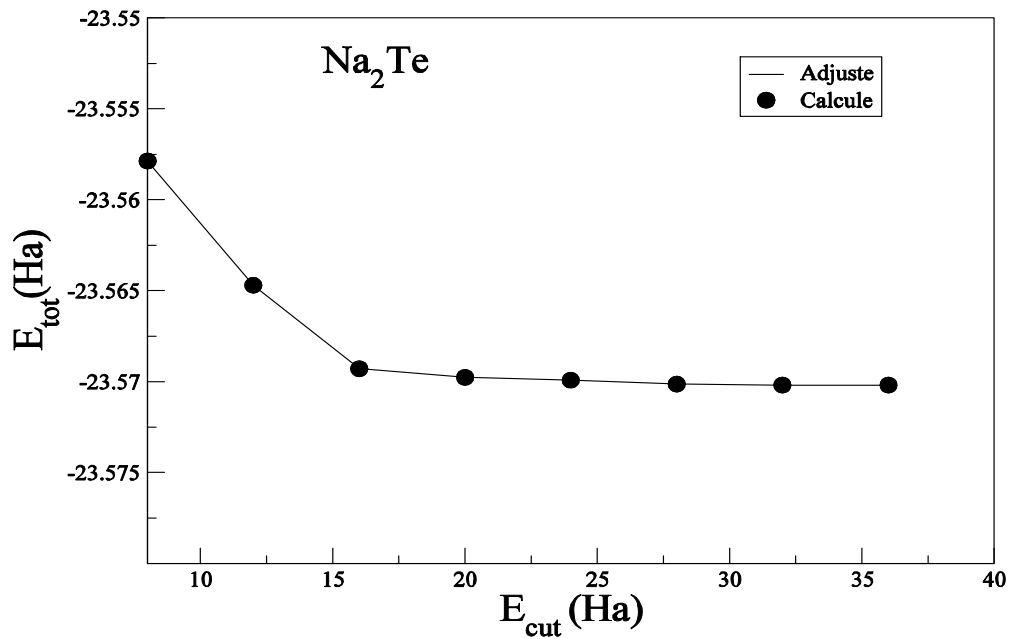


Fig. 5-2: Convergence de l'énergie totale de Na_2Te en fonction de E_{cut}

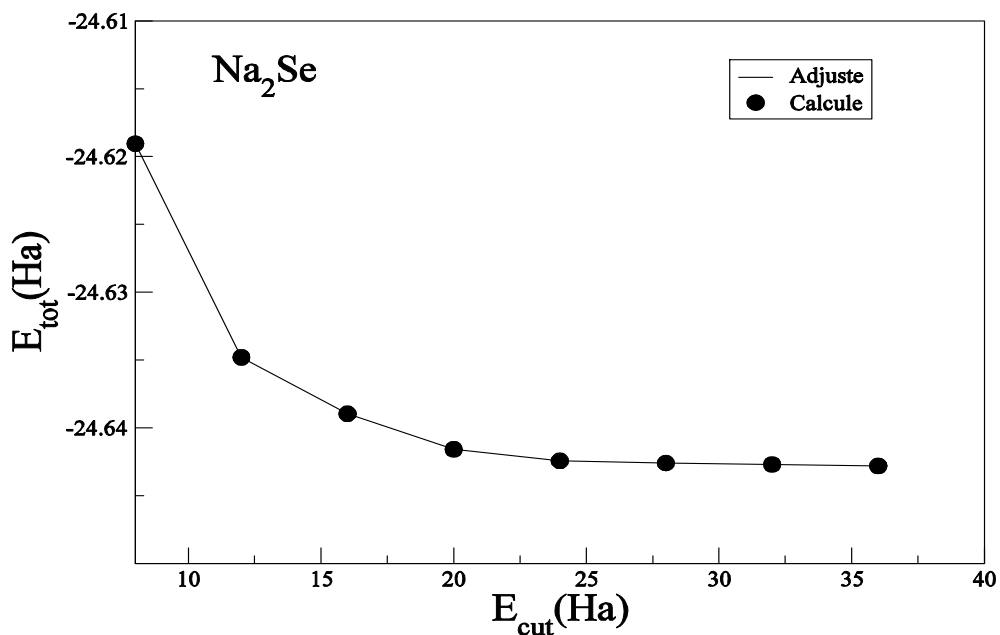


Fig. 5-3: Convergence de l'énergie totale de Na_2Se en fonction de E_{cut}

Test de convergence sur le nombre de points :

Une fois qu'on a choisit E_{cut} convenablement, on fixe ce dernier et on change le nombre de points k . Les résultats obtenus sont représentés dans les **Figure 5-4, 5-5 et 5-6**. Alors, à partir de cette étude une maille de points k ($4 \times 4 \times 4$) sera suffisante pour notre étude des trois matériaux. **Le tableau 5-2** résume le nombre de points ainsi que le rayon de coupure pour chaque matériau.

	Na ₂ S	Na ₂ Se	Na ₂ Te
Maille de points k	4×4×4	4×4×4	4×4×4
Ecut	28	24	28

Tableau 5-2- : Ecut et maille de points k utilisés

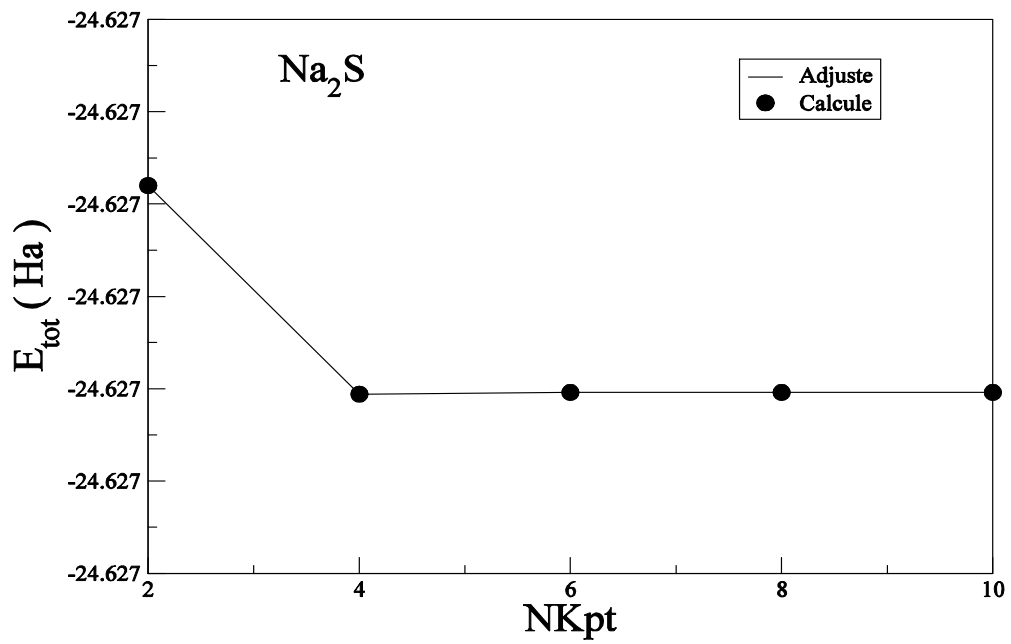


Fig. 5-4: Convergence de l'énergie totale de Na_2S en fonction du nombre de points k.

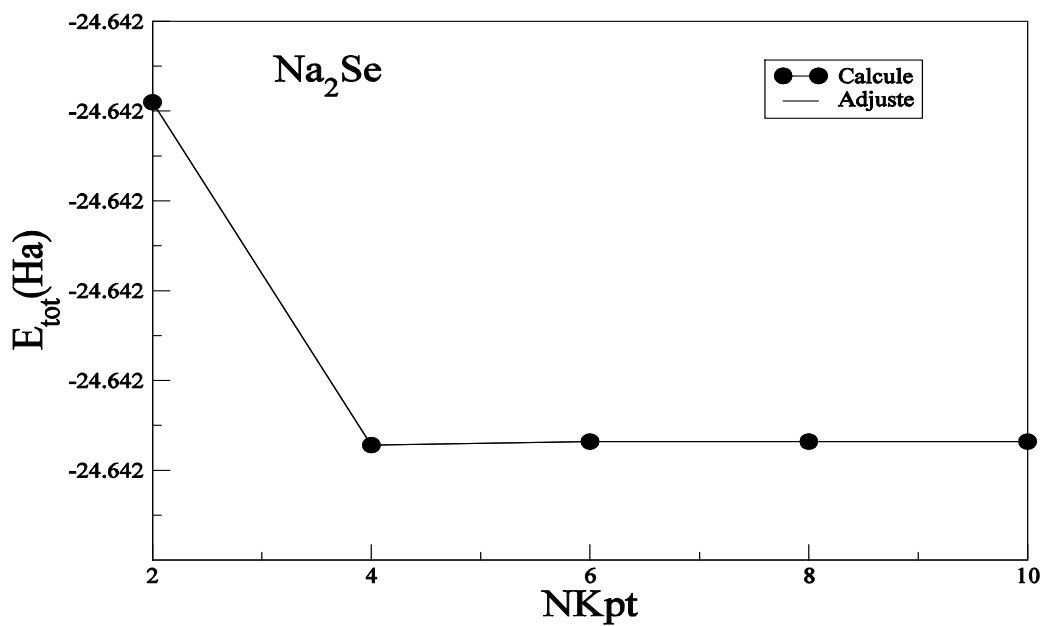


Fig. 5-5: Convergence de l'énergie totale de Na_2Se en fonction du nombre de points k.

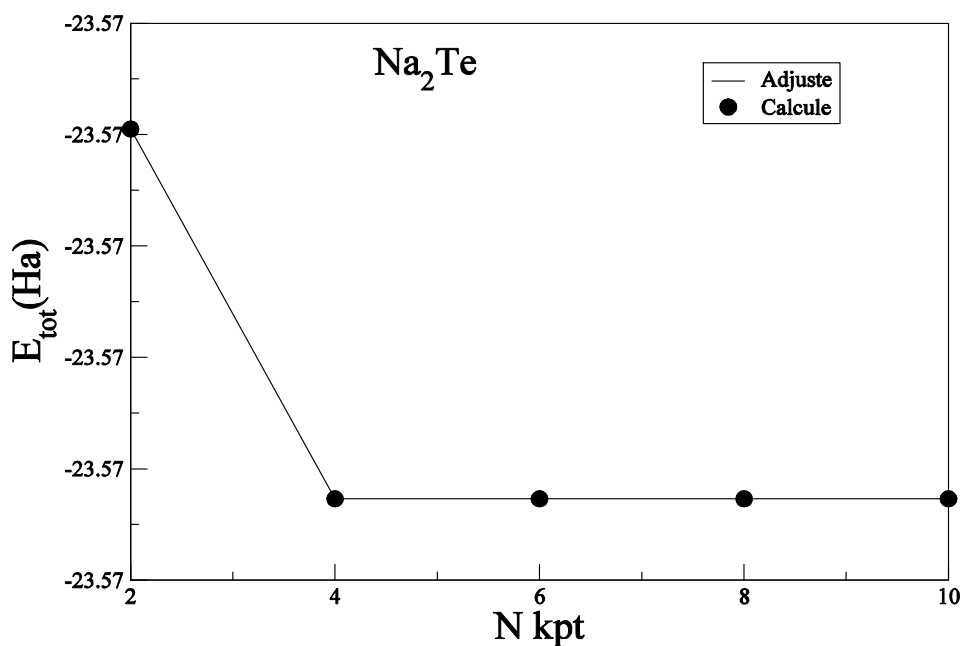
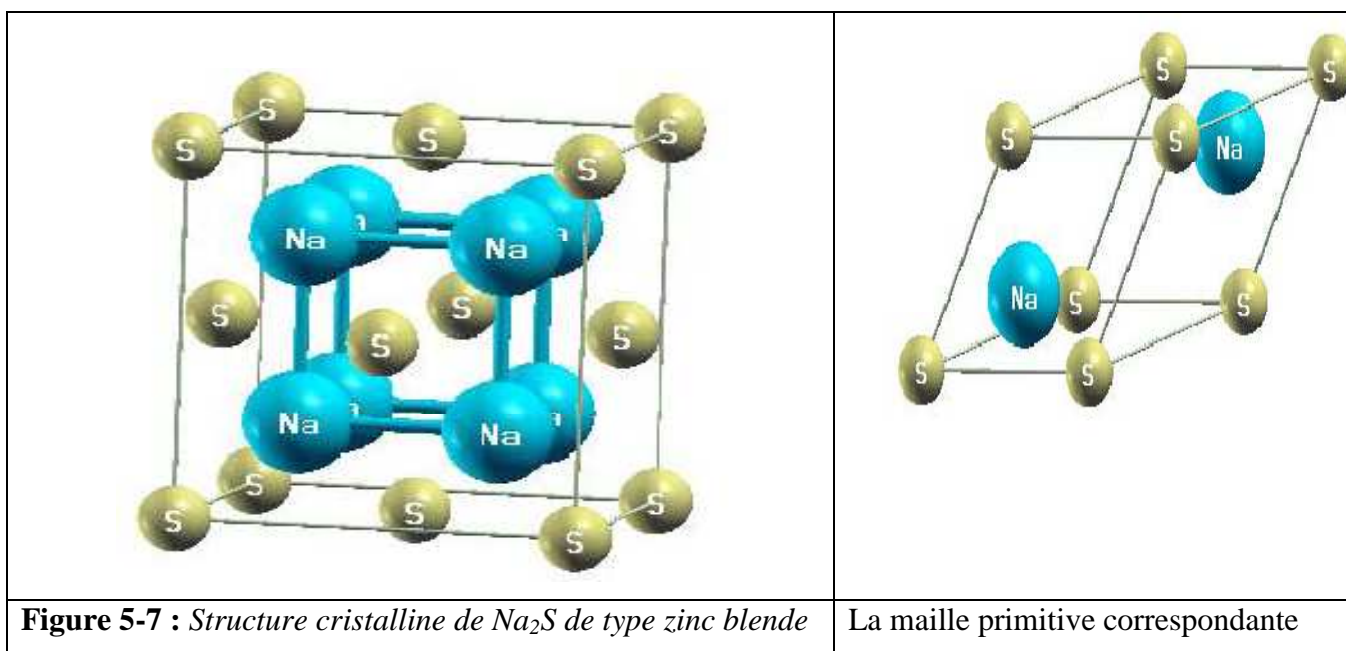


Fig. 5-6: Convergence de l'énergie totale de Na₂Te en fonction du nombre de points k.

5-4- Structure cristallographique

Notre étude est consacrée aux semi-conducteurs Na₂S, Na₂Se et Na₂Te qui se cristallisent dans une structure de zinc-blende. Cette structure est composée de deux réseaux c.f.c décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube (**figure 5-7**) avec une translation de $a\sqrt{\frac{3}{4}}$ (a est le paramètre de réseaux) selon cette diagonale et la base est formée de trois atomes, situés aux positions $\tau_1(0,0,0)a$, $\tau_2(1/4, 1/4, 1/4)a$, $\tau_3(3/4, 3/4, 3/4)a$.



5-5- Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' , on calcule l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau, puis on ajuste les valeurs $E_{tot}(a)$ calculées à l'équation d'état de Murnaghan [56] donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst \quad (5-1)$$

V_0 : volume de la maille unitaire à l'équilibre

On détermine B à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{et} \quad B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (5-2)$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (5-3)$$

B' est donné par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (5-4)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois composés est illustrée sur les **figures 5-8, 5-9 et 5-10**. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre aussi que ceux d'autres calculs sont donnés dans le **tableau 5-3**.

Composé	Ce travail	Autres	Expt
Na ₂ S			
a ₀ (Å)	6.5	6.512 ^a , 6.388 ^b , 6.634 ^d	6.526 ^b , 6.55 ^e , 6.53 ^f
B ₀ (GPa)	35.085	35.77 ^a , 33.98 ^b , 28.2 ^d	49.00 ^d
B'	4.72	4.30 ^a , 3.82 ^b	
Na ₂ Se			
a ₀ (Å)	6.76	6.763 ^a ,	
B ₀ (GPa)	29.79	30.63 ^a	
B'	4.67	4.15 ^a	
Na ₂ Te			
a ₀ (Å)	7.20	7.21 ^a	
B ₀ (GPa)	23.58	23.61 ^a ,	7.32 ^e
B'	4.57	4.41 ^a ,	

^a Ref. [3], ^b Ref. [4], ^d Ref. [5], ^e Ref. [6], ^f Ref. [62]

Tableau 5-3 : Les propriétés structurales des composés Na₂S, Na₂Se, Na₂Te.

Les légères différences observées sont dues aux différentes formes du potentiel d'échange et de corrélation, ainsi que le type du pseudopotentiel utilisés.

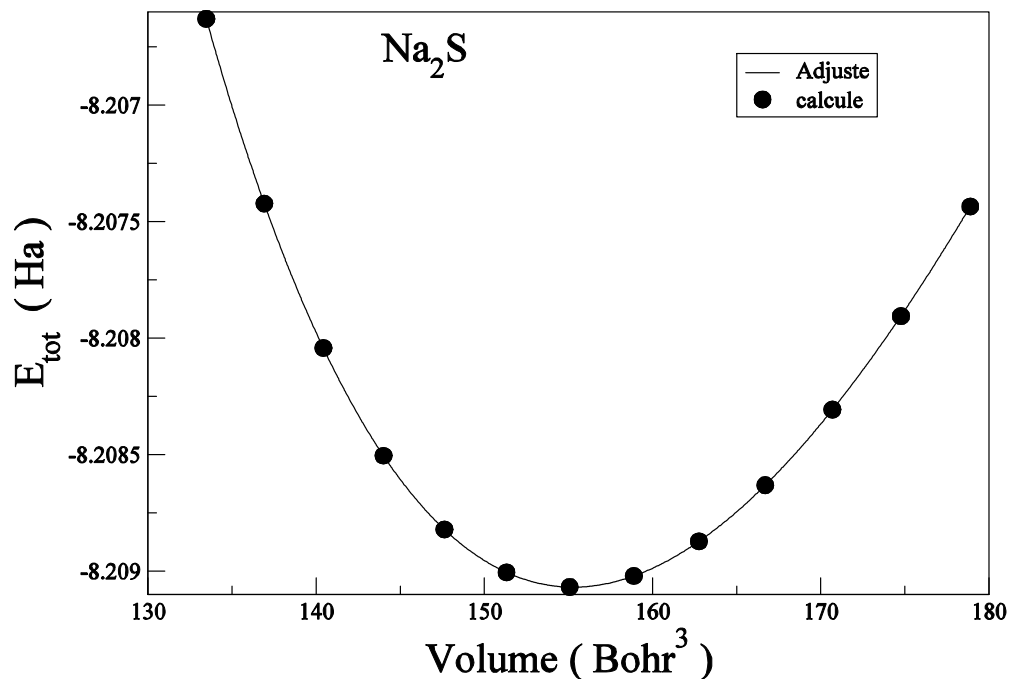


Figure 5-8 : La variation de l'énergie totale du composé Na₂S en fonction du volume.

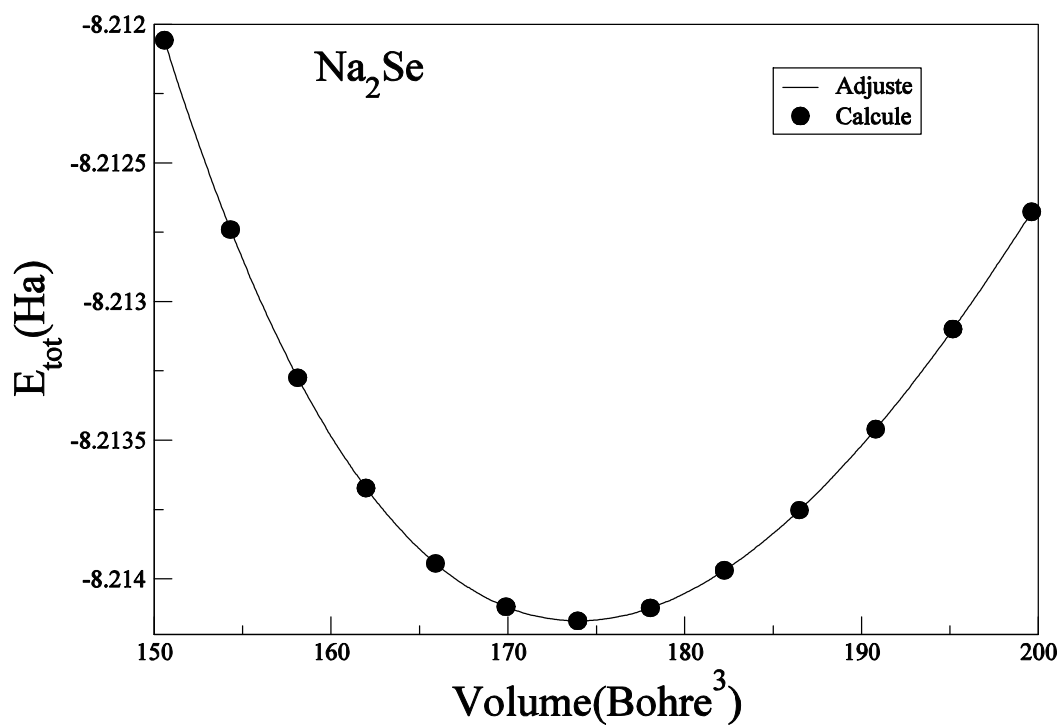


Figure 5-9 : La variation de l'énergie totale du composé Na₂Se en fonction du volume.

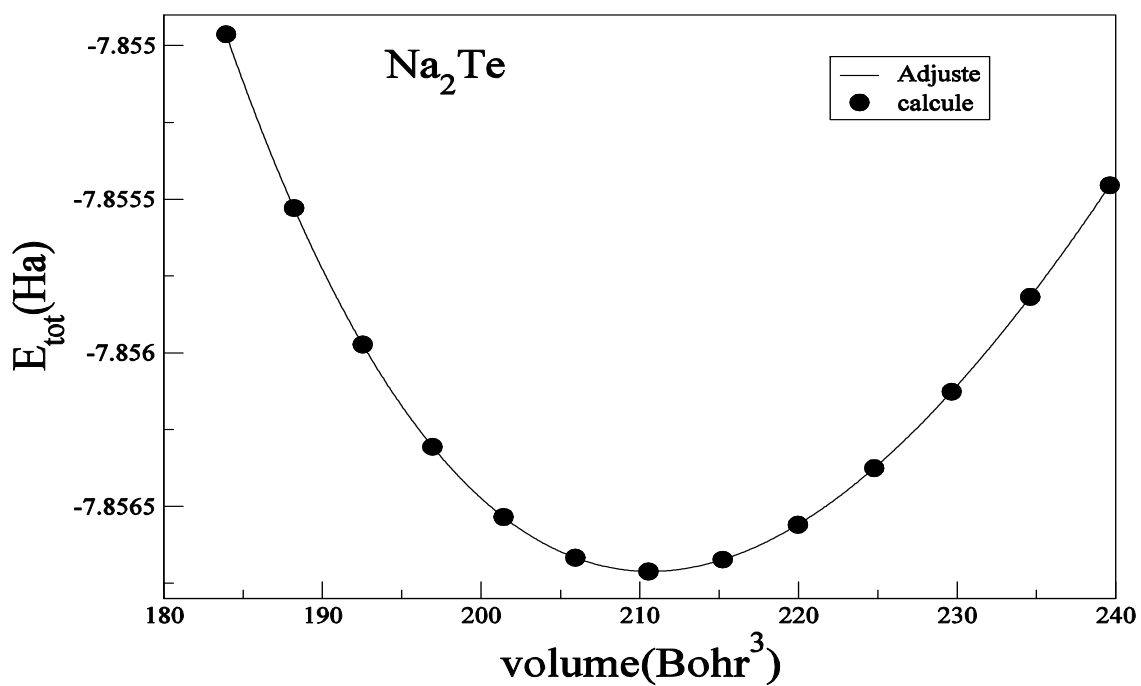


Figure 5-10 : La variation de l'énergie totale du composé Na₂Te en fonction du volume.

5-6- Propriétés élastiques :

L'élasticité est un facteur très important dans l'étude de la stabilité, comme elle doit être prise en compte dans l'étude des forces mécaniques, il s'agit de déterminer les constantes élastiques C_{ij} qui relient la contrainte à la déformation et d'extraire les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux. Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues par le code Abinit qui utilise une méthode due à R. M. Martin [3], sont données dans le **tableau 5-4**, ainsi que la valeur du module de compressibilité évaluée à partir des C_{ij} en utilisant la relation $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, ces valeurs sont presque en accord avec celles déterminées à partir de l'équation d'état de Murnaghan (**tableau 5-3**). Ceci peut être une mesure de fiabilité pour nos calculs.

On peut constater que :

Les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $B > 0$.

Les résultats obtenus pour les constantes élastiques et module de compressibilité à pression zéro et dérivée de zéro aussi que ceux d'autres calculs sont donnés dans le **tableau 5-4-5-5-6** pour les trois matériaux Na_2S , Na_2Se et Na_2Te , respectivement.

Na_2S

a(A°)	P(GPa)	V(A°) ³	C ₁₁ (10 ² GPa)	C ₁₂ (10 ² GPa)	C ₄₄ (10 ² GPa)	B(10 ² GPa)
6.5	0	68.85	0.617	0.222	0.205	0.354
Théories			0.6124 ^a	0.2199 ^a	0.204 ^a	0.3507 ^a
			0.6136 ^b	0.2028 ^b	0.2142 ^b	
			0.584 ^d	0.136 ^d	0.200 ^d	
Expérience			0.810 ^e	0.33 ^e	0.210 ^e	

Tableau 5-4: Les constantes élastiques et module de compressibilité à pression nulle du composé Na_2S

^a Ref. [3], ^b Ref. [4], ^d Ref. [5], ^e Ref. [6]

Na₂Se

a(A°)	P(GPa)	V(A°) ³	C ₁₁ (10 ² GPa)	C ₁₂ (10 ² GPa)	C ₄₄ (10 ² GPa)	B(10 ² GPa)
6.76	0	77.32	0.51	0.195	0.175	0.302
Théories			0.5084 ^a	0.1918 ^a	0.1717 ^a	0.2973 ^a
Expérience						

Tableau 5-5: Les constantes élastiques et module de compressibilité a pression nulle du composé Na₂Se

^a Ref. [3],

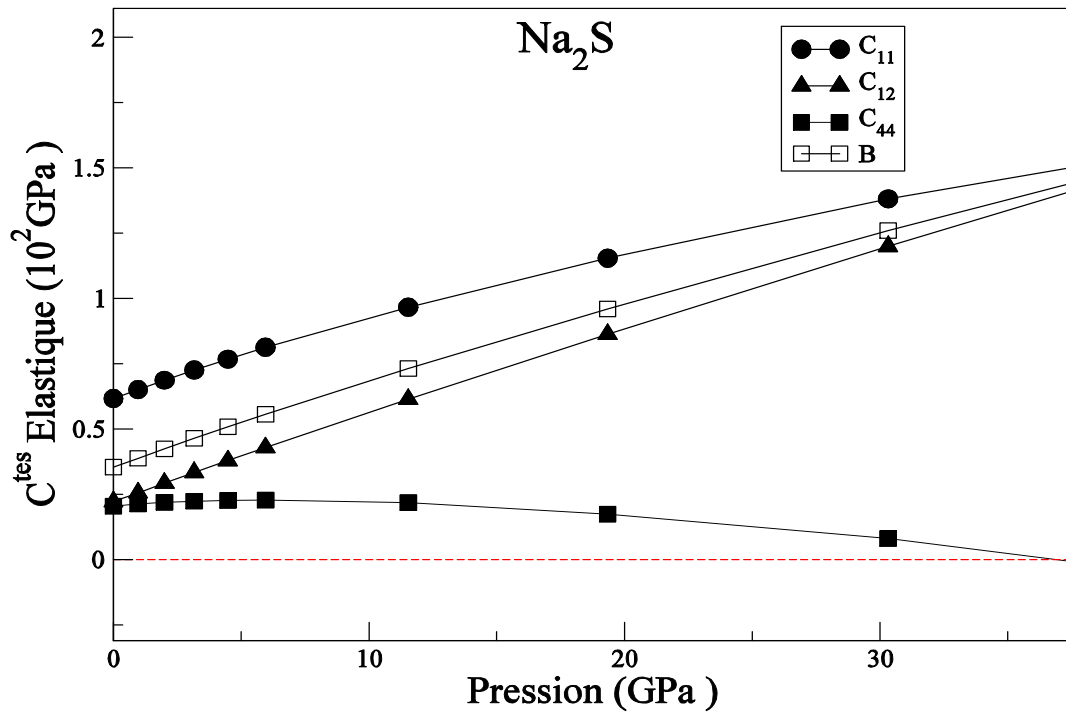
Na₂Te

a(A°)	P(GPa)	V(A°) ³	C ₁₁ (10 ² GPa)	C ₁₂ (10 ² GPa)	C ₄₄ (10 ² GPa)	B(10 ² GPa)
7.2	0	93.48	0.38	0.16	0.13	0.23
Théories			0.3814 ^a	0.1650 ^a	0.1315 ^a	0.2371 ^a
Expérience						

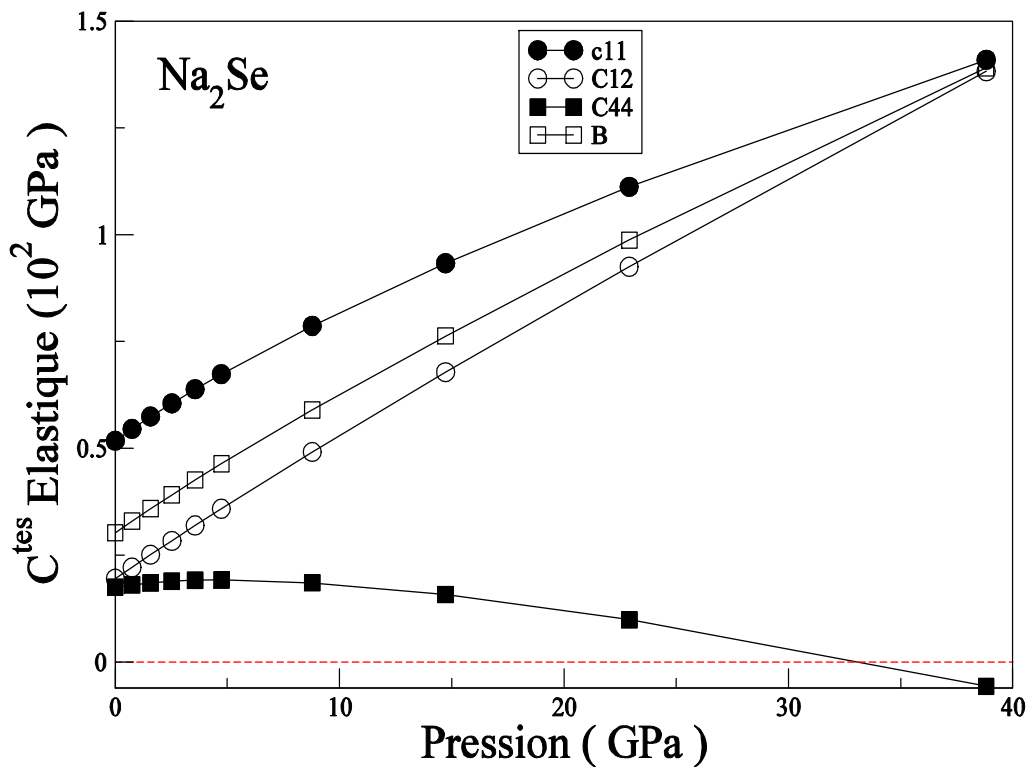
Tableau 5-6: Les constantes élastiques et module de compressibilité a pression nulle du composé Na₂Te

^a Ref. [3],

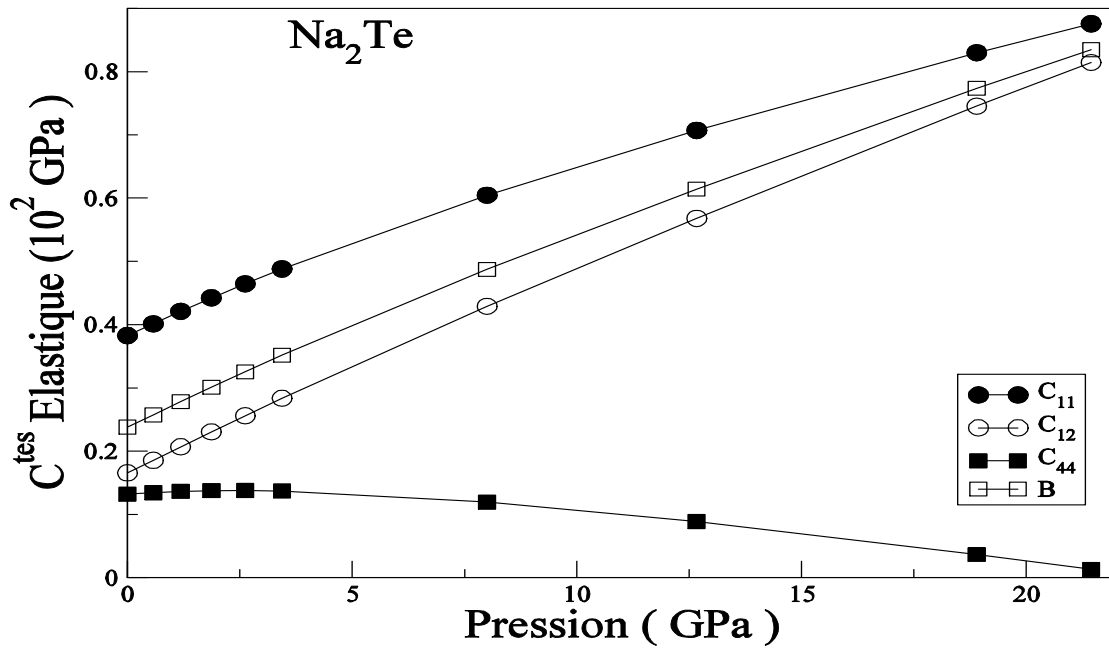
La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de pression est illustrée dans les **figures 5-11, 5-12 et 5-13** pour les trois matériaux Na₂S, Na₂Se et Na₂Te, respectivement.



Figures 5-11 : La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression du composé Na₂S.



Figures 5-12 : La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression du composé Na₂Se.



Figures 5-13 : La variation des constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression du composé Na₂Te.

A pression nulle on remarque qu’elles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

Il est clair des figures 5-11-13 que C₁₁ et C₁₂ et B augmentent avec l’augmentation de pression d’une manière linéaire, tandis que C₄₄ décroît avec l’augmentation de pression (indication de changement de structure).

5-7- Propriétés vibrationnelles :

5-7-1-1- Fréquence de vibration :

Les fréquences de vibrations ω en fonction du vecteur d’onde du phonon q sont déterminées à l’aide de l’équation suivante (voir section 3-5-2) :

$$\det \left[\frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^{\alpha}(q) \partial u_j^{\beta}(q)} - \omega^2(q) \right] = 0 \tag{5-5}$$

où M_i et M_j sont les masses des atomes i et j , et $u_j^{\beta}(q)$ représente le déplacement de l’atome j dans la direction β . Le premier terme de l’équation $\frac{\partial^2 E}{\partial u_i^{\alpha}(q) \partial u_j^{\beta}(q)}$ est la matrice dynamique ($C_{ij}^{\alpha\beta}(q)$). Pour obtenir les fréquences, nous avons employé les outils du code ABINIT dans le cadre de la DFPT, qui

considère les déplacements des atomes de la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace comme une perturbation de la géométrie d'équilibre.

5-7-1-2- Spectres des phonons :

Les spectres des phonons sont calculés par la méthode de la réponse linéaire, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T.). Les vibrations du réseau sont décrites par la réponse linéaire à une distorsion de la cellule élémentaire, ce sont les déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre de l'état fondamental qui causent cette distorsion.

Pour un solide contenant N atomes dans la maille élémentaire, les spectres des phonons sont caractérisés par $3N$ branches, trois d'entre eux sont acoustiques, et le reste ($3N-3$) sont des branches optiques; dans notre cas il existe neuf(09) branches,(trois acoustiques et six optiques)

- **Les branches acoustiques**

Les trois premières branches sont acoustiques (la fréquence tend vers zéro lorsque le vecteur d'onde tend vers zéro) dont les deux premières sont des branches acoustiques transversales (TA) et la dernière est longitudinale (LA), leurs dispersions est maximale au voisinage du centre de la zone de Brillouin (point Γ) et elles sont relativement plates aux limites de la zone. Les trois modes acoustiques correspondent aux branches à basse énergie dont les énergies des phonons TA sont plus petites que les énergies des phonons LA.

Dans le cas acoustique, les ions d'une cellule primitive se déplacent en phase, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules.

- **Les branches optiques**

Les spectres des phonons possèdent six branches optiques ; deux transversales (TO) et une longitudinale (LO). Les énergies des phonons (TO) sont plus petites que les énergies des phonons (LO).

Dans le cas optique, les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

5-7-2- L'effet de la pression hydrostatique sur les spectres des phonons :

a) Pression nulle :

Avant d'entamer les calculs de l'évolution des fréquences des phonons en fonction de la pression des composés Na_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te) il faut d'abord calculer ces fréquences à pression nulle.

Nos résultats pour les spectres de phonon calculés avec les densités d'états correspondantes (DOS) sont illustrés aux figures 5-14, 5-15 et 5-16 pour Na_2S , Na_2Se et Na_2Te , respectivement. Les valeurs de fréquences de phonons calculées aux points de haute symétrie Γ , X et L sont données dans le tableau 5-6. Il est clair, que les valeurs des fréquences des phonons diminuent dans cet ordre $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{Te}$. Comme il est bien clair aussi du DOS que le gap d'énergie qui sépare les branches acoustiques et optiques varie d'un matériau à un autre.

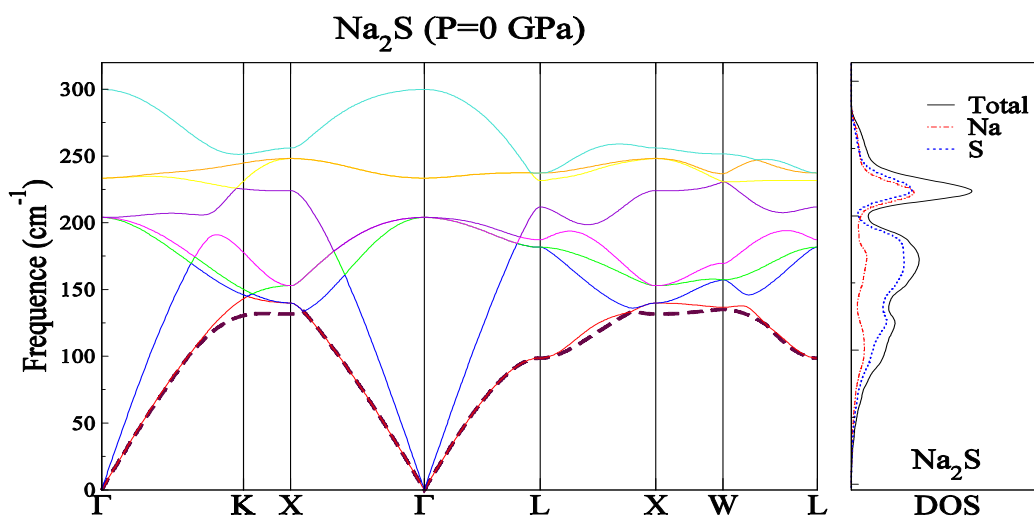


Figure 5-14 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour Na_2S .

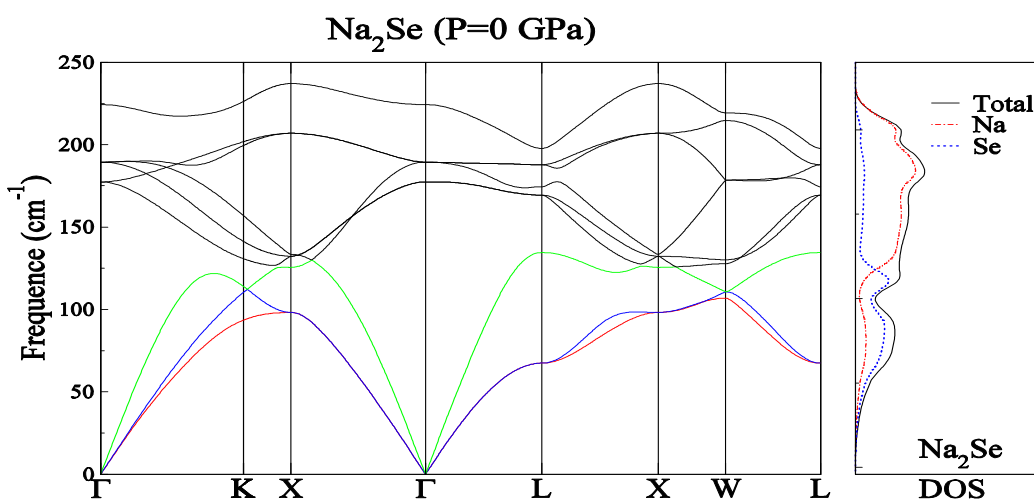


Figure 5-15 : Spectre de phonon et la densité d'état de phonon DOS calculés pour Na_2Se .

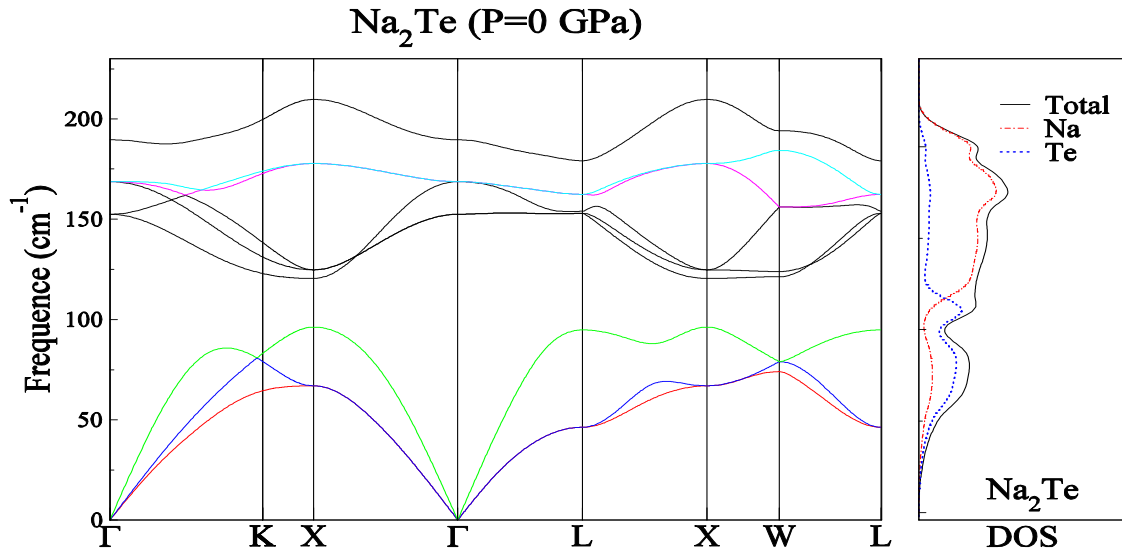


Figure 5-16 : Spectre des phonons et la densité d'état de phonon DOS calculés pour Na_2Te .

	Na_2S		Na_2Se		Na_2Te	
X_{TA}	139.95	140.34 ^a	98.20	98.36 ^a	66.91	66.93 ^a
X_{LA}	224.04	224.87 ^a	133.40	133.77 ^a	96.21	96.30 ^a
X_{TO1}	152.88	153.18 ^a	132.30	132.48 ^a	124.73	124.95 ^a
X_{LO1}	131.57	131.89 ^a	125.55	126.0 ^a	120.51	120.74 ^a
X_{TO2}	248.103	248.67 ^a	206.87	207.37 ^a	177.74	177.94 ^a
X_{LO2}	255.980	256.24 ^a	237.08	237.41 ^a	209.75	209.89 ^a
L_{TA}	98.68	98.83 ^a	67.403	67.47 ^a	46.281	46.29 ^a
L_{LA}	187.33	187.86 ^a	134.51	134.83 ^a	94.769	94.83 ^a
L_{TO1}	181.69	181.99 ^a	169.38	169.79 ^a	152.94	153.12 ^a
L_{LO1}	211.67	212.00 ^a	174.43	174.91 ^a	153.90	154.10 ^a
L_{TO2}	237.24	237.83 ^a	187.84	188.49 ^a	162.37	162.60 ^a
L_{LO2}	231.67	232.44 ^a	197.70	198.10 ^a	179.22	179.38 ^a
Γ_{TA}	0.00		0.00		0.00	
Γ_{LA}	0.00		0.00		0.00	
Γ_{TO1}	203.96		177.41		152.44	
Γ_{LO1}	203.96		189.41		168.73	
Γ_{TO2}	233.45		189.41		168.73	
Γ_{LO2}	299.91		224.30		189.63	

Tableau 5-6 : Les fréquences des phonons calculées des composés Na_2S , Na_2Se et Na_2Te dans les points de haute symétrie Γ , X et L (en cm^{-1}).

^a Ref. [3],

b) Effet de la pression hydrostatique :

Les matériaux sont en général utilisés dans des différentes conditions de température et de pression. Donc il devient nécessaire d'étudier leurs comportements sous l'effet des perturbations extérieures; tel que, la pression, la température, le champ électrique,...etc. Dans ce travail on va considérer la pression comme perturbation extérieure, où on étudie l'effet de cette dernière sur les fréquences des spectres des phonons des matériaux. Ces paramètres déterminent la réponse du cristal aux forces externes appliquées, ils nous fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons et sur la stabilité de la structure.

Lorsqu'on applique une pression sur un cristal, sa structure atomique est modifiée, sa constante du réseau change et elle est décrite par l'équation d'état de Murnaghann:

$$p = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{a_0}{a_0(p)} \right)^{3B'_0} - 1 \right] \quad (5-6)$$

Où a_0 et $a_0(p)$ sont les constantes du réseau à une pression normale et à une pression p , respectivement.

B_0 : est le module de compression.

B'_0 : est la dérivée du module de compression.

La constante du réseau sous pression est donnée par la relation :

$$a_0(p) = \left[1 + p \frac{B'_0}{B_0} \right]^{-1/3B'_0} \quad (5-7)$$

Dans ce contexte, notre étude est de déterminer la pression de transition structurale de chaque composé. Généralement, Les composés à structure zinc blende, se transforment dans la structure orthorhombique (type PbCl_2)

En appliquant une compression, c'est-à-dire en faisant diminuer le paramètre de réseau des composés Na_2X ; les fréquences des spectres des phonons diminuent selon certaines directions jusqu'elles deviennent imaginaires pour des valeurs critiques de pression et les matériaux deviennent instables.

La valeur critique de la pression pour laquelle le matériau devient instable correspond à la pression de transition. La variation des spectres des phonons avec la pression est illustrée pour Na_2S dans les figures 5-17,5-18; pour Na_2Se dans les figures 5-19,5-20 et pour Na_2Te dans les figures 5-21,5-22.

Dans chaque cas, c'est au point L que cette instabilité apparaît. Lorsque la pression dépasse la valeur critique, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure zinc blende et dans notre cas c'est la structure orthorhombique [75].

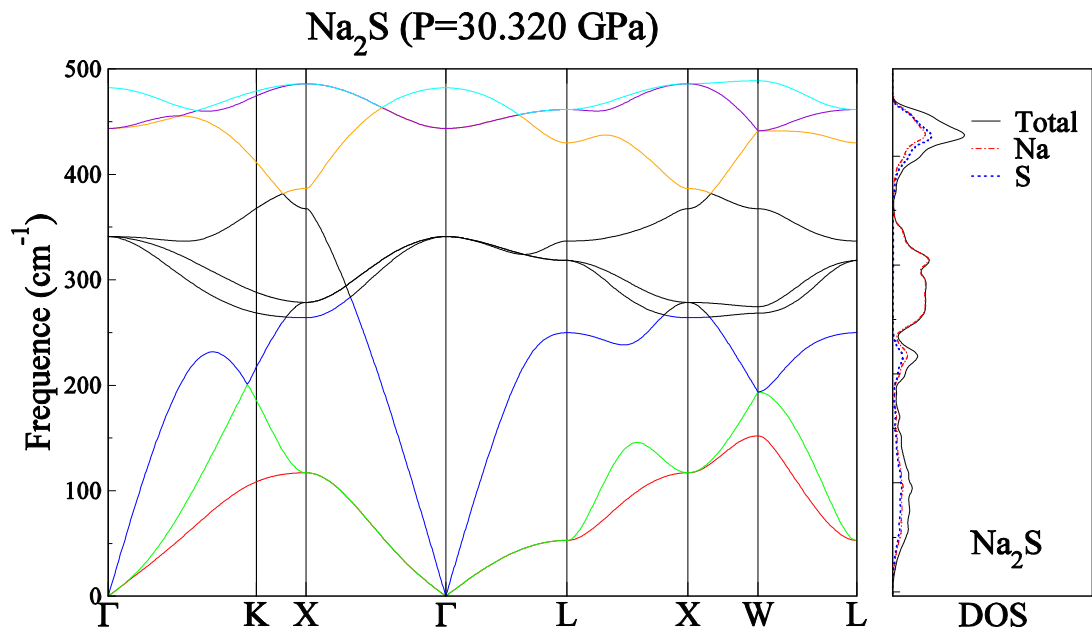


Figure.5-17: Spectre des phonons du composé Na_2S pour $P=30.32$ GPa.

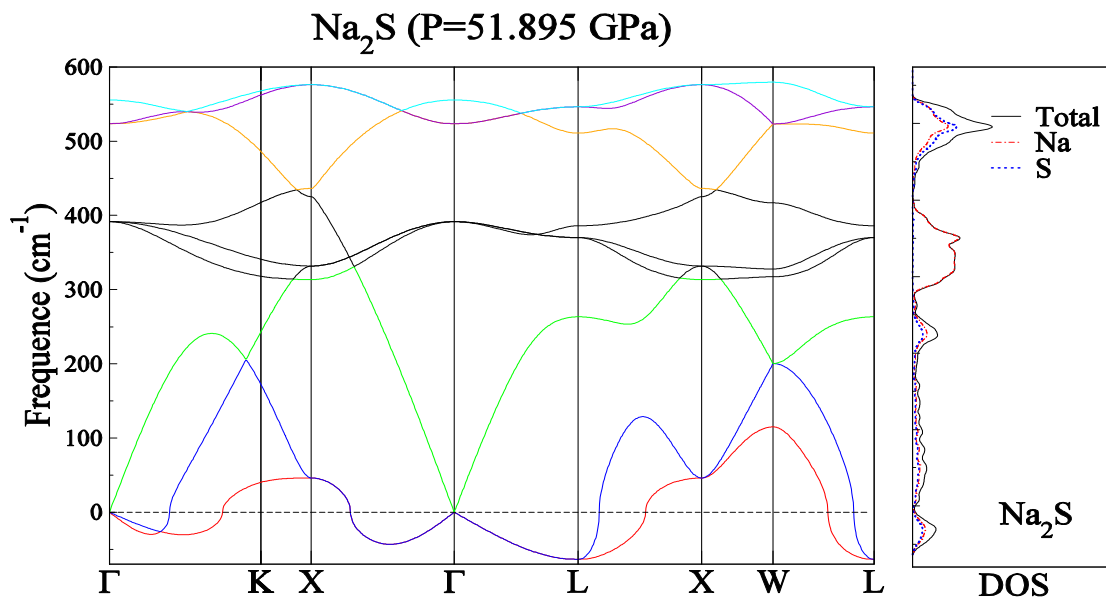


Figure.5-18: Spectre des phonons du composé Na_2S pour $P=51.895$ GPa.

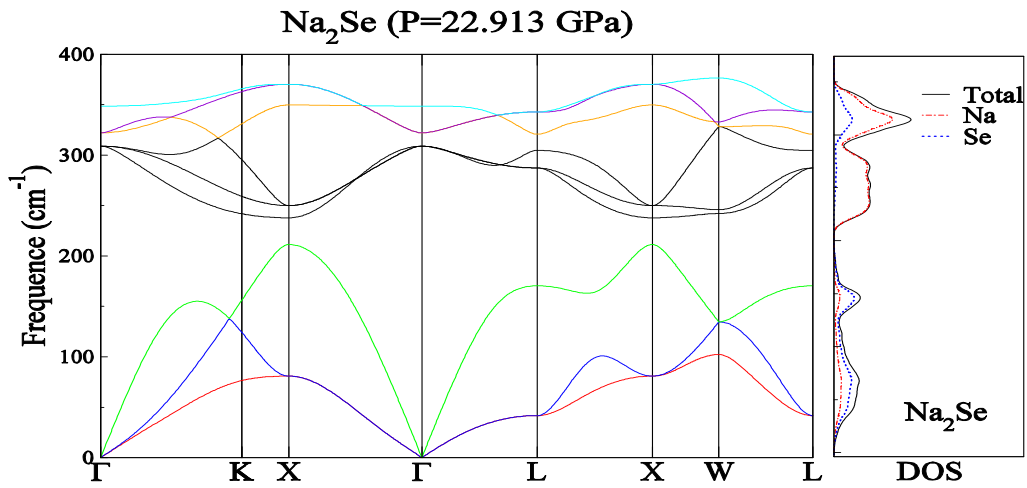


Figure.5-19: Spectre des phonons du composé Na₂Se pour P=22.913 GPa

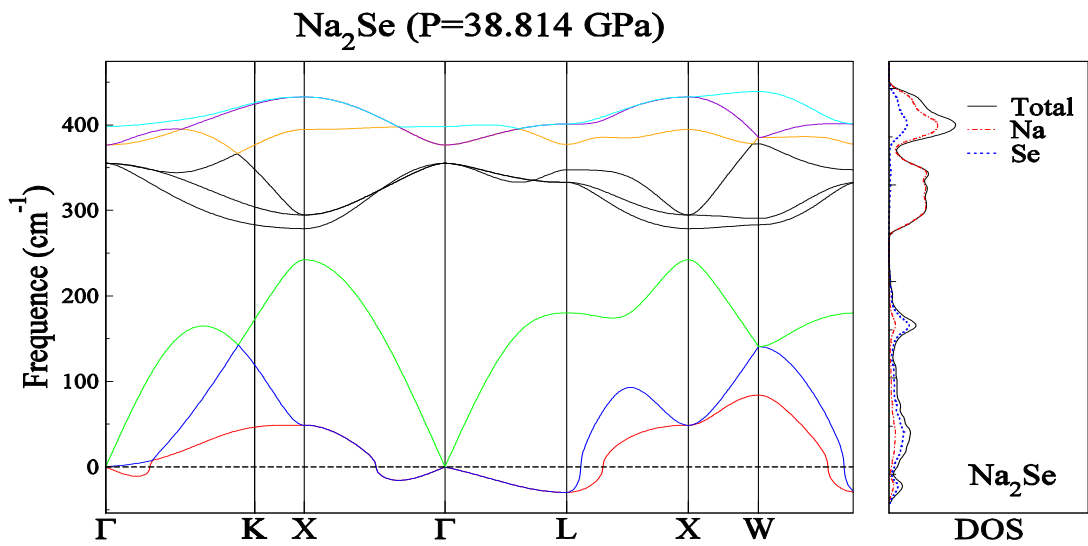


Figure.5-20: Spectre des phonons du composé Na₂Se pour P=38.814 GPa.

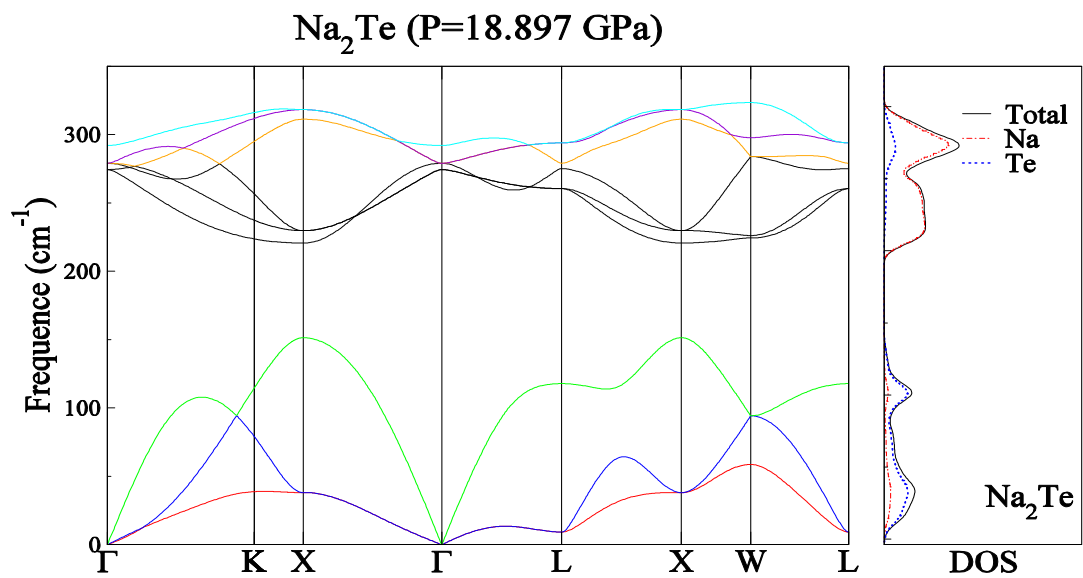


Figure.5-21: Spectre des phonons du composé Na₂Te pour P=18.897 GPa.

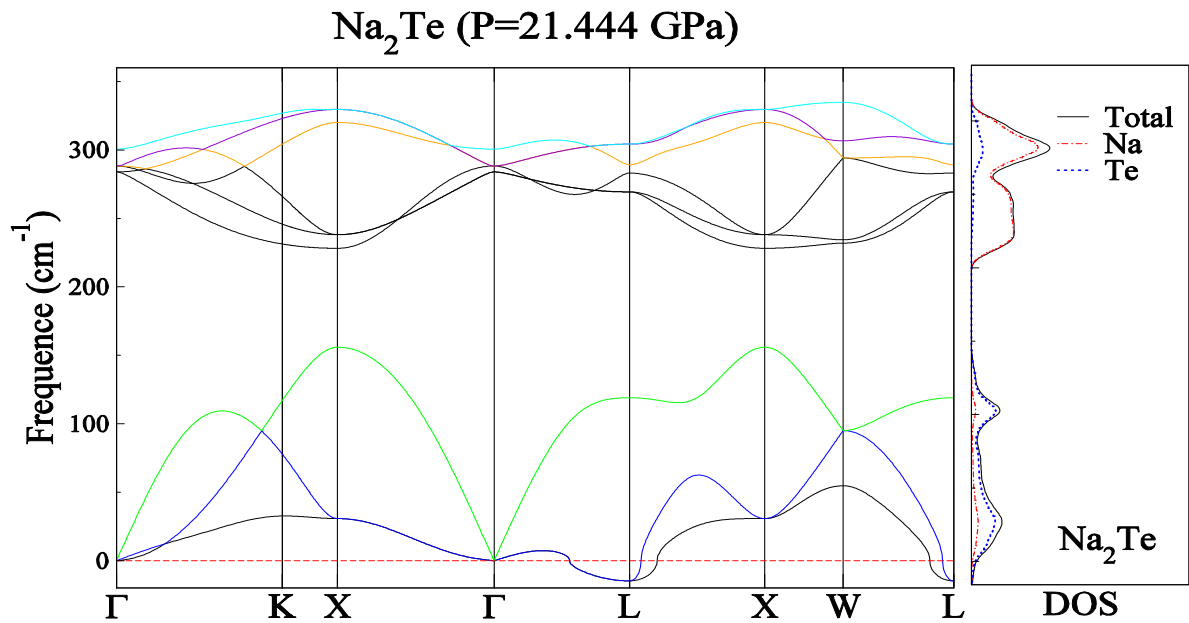


Figure.5-22: Spectres des phonons du composé Na₂Te pour P=21.444 GPa.

Dans les **figures 5-23, 5-24 et 5-25** nous présentons la variation des fréquences des phonons TA et LO aux points X , L , Γ avec la pression pour les composés Na₂S, puis dans les **figures 5-26, 5-27 et 5-28** nous donnons la variation des fréquences des phonons TA et LO aux points X , L , Γ avec la pression pour Na₂Se , puis dans les **figures 5-29,5-30 et 5-31** nous donnons la variation des fréquences des phonons TA et LO aux points X , L , Γ avec la pression pour Na₂Te.

Les valeurs des fréquences obtenues pour différentes valeurs de la pression sont reportées dans les **tableaux 5-7, 5-8 et 5-9** pour le Na₂S, Na₂Se et Na₂Te, respectivement. On constate une dépendance linéaire des fréquences avec la pression. Nous remarquons aussi que seules les fréquences des phonons TA diminuent avec la pression tandis que celles des phonons LA, TO et LO augmentent.

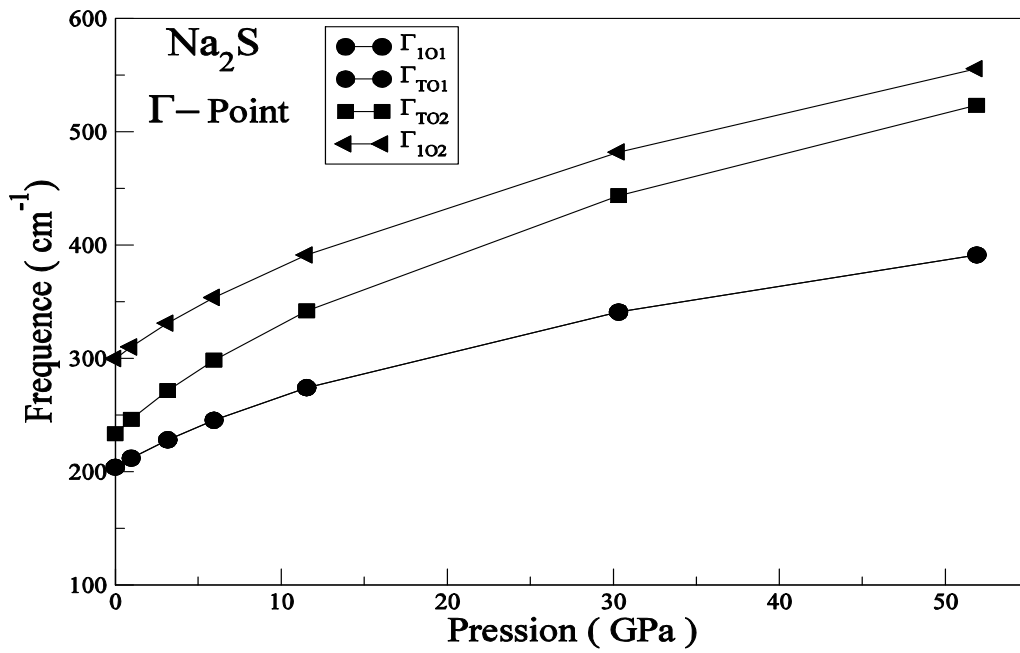


Figure. 5-23: La variation de la fréquence des phonons au point Γ du composé Na_2S avec la pression

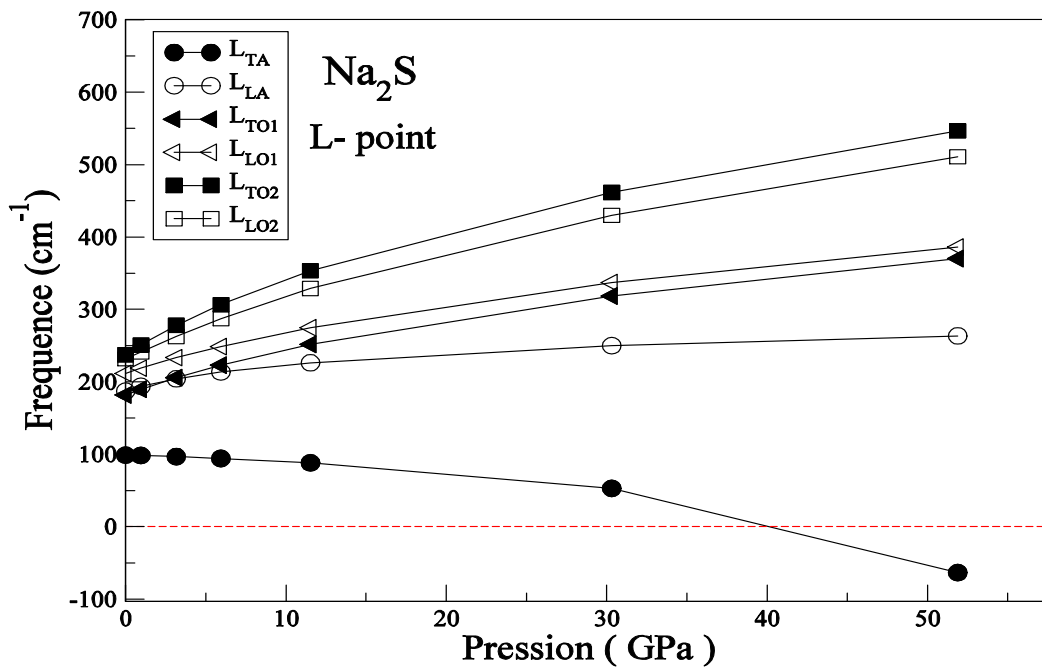


Figure. 5-24: La variation de la fréquence des phonons au point L du composé Na_2S avec la pression

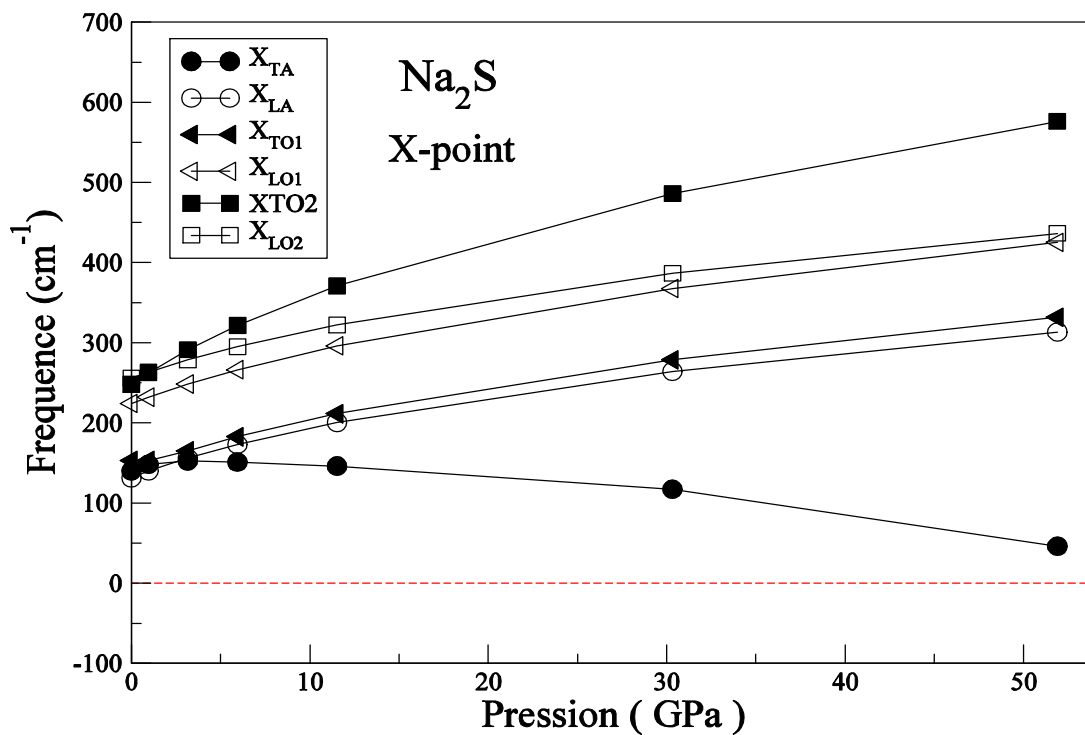


Figure. 5-25: La variation de la fréquence des phonons au point X du composé Na₂S avec la pression

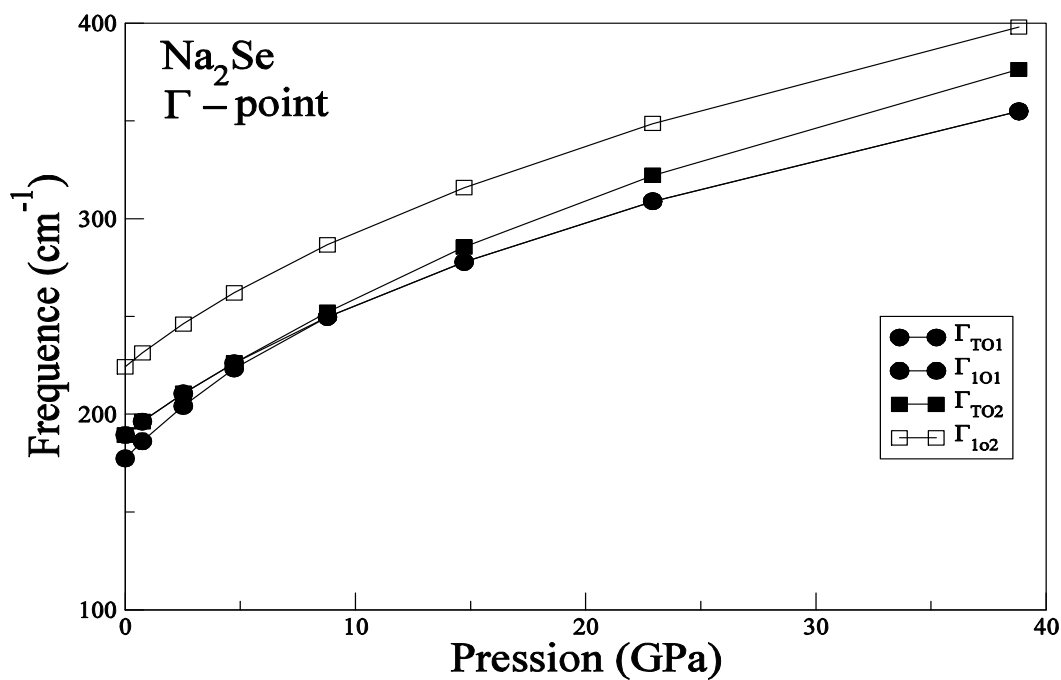


Figure. 5-26: La variation de la fréquence des phonons au point Γ du composé Na₂Se avec la pression

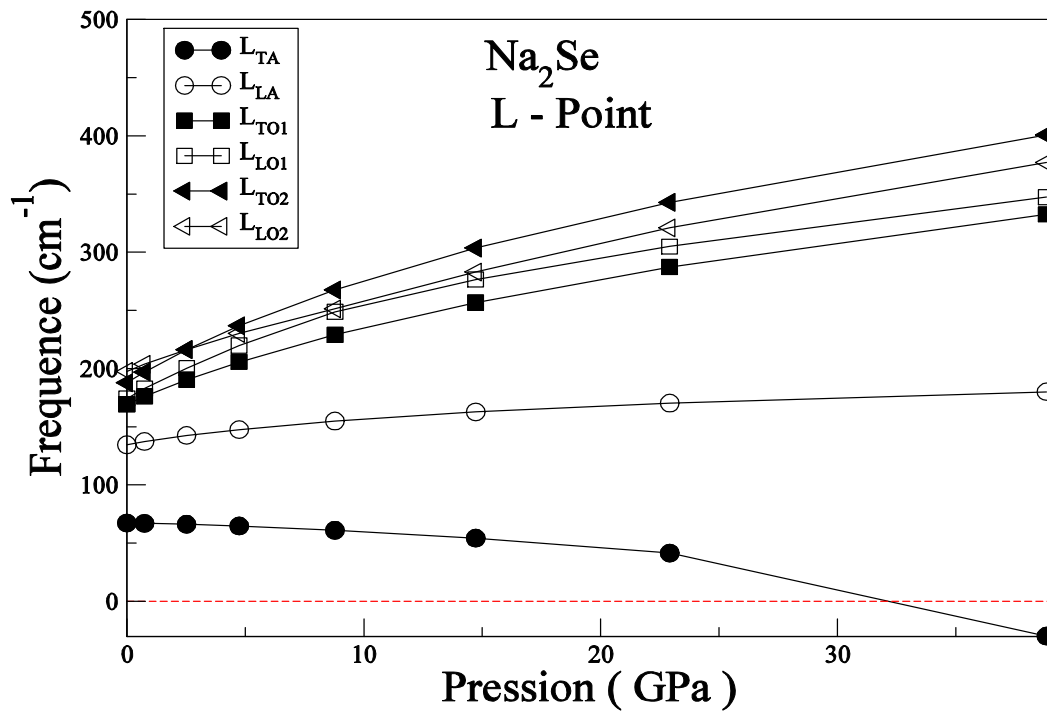


Figure. 5-27: La variation de la fréquence des phonons au point L du composé Na₂Se avec la pression

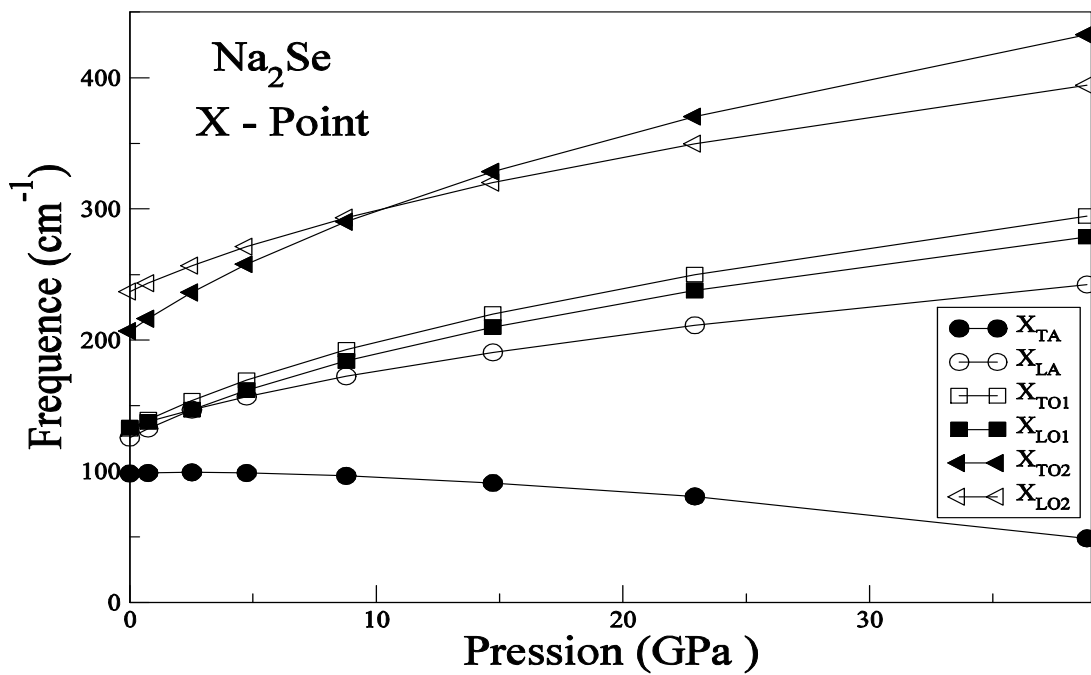


Figure. 5-28: La variation de la fréquence des phonons au point X du composé Na₂Se avec la pression.

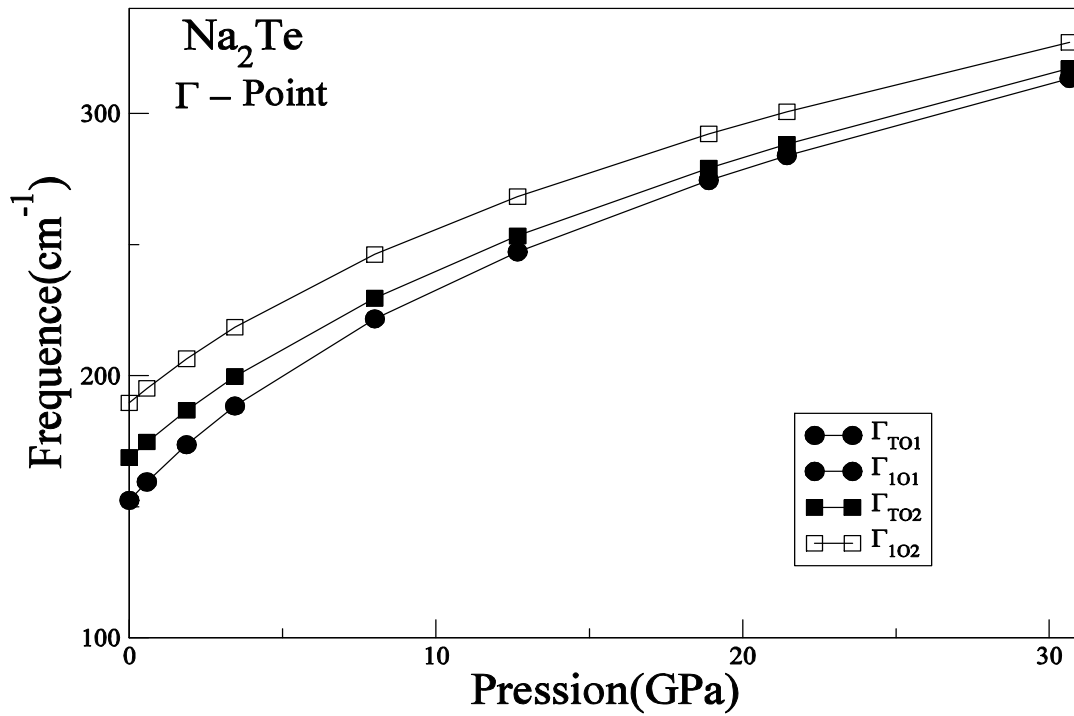


Figure. 5-29: La variation de la fréquence des phonons au point Γ du composé Na₂Te avec la pression

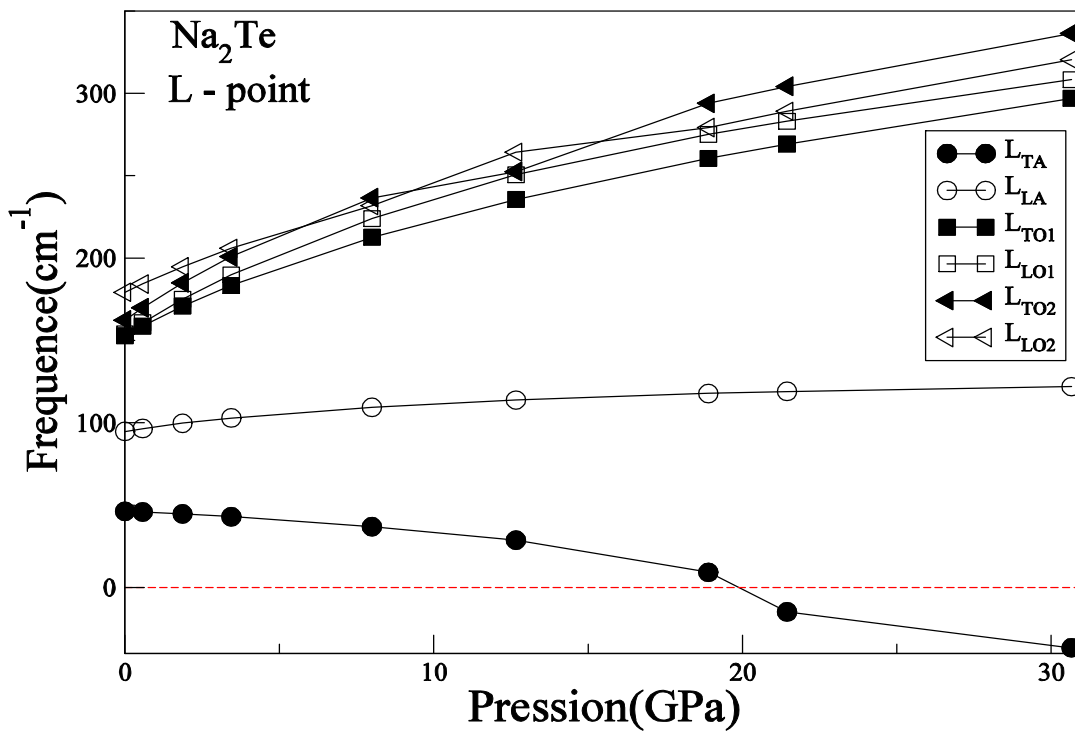


Figure. 5-30: La variation de la fréquence des phonons au point L du composé Na₂Te avec la pression

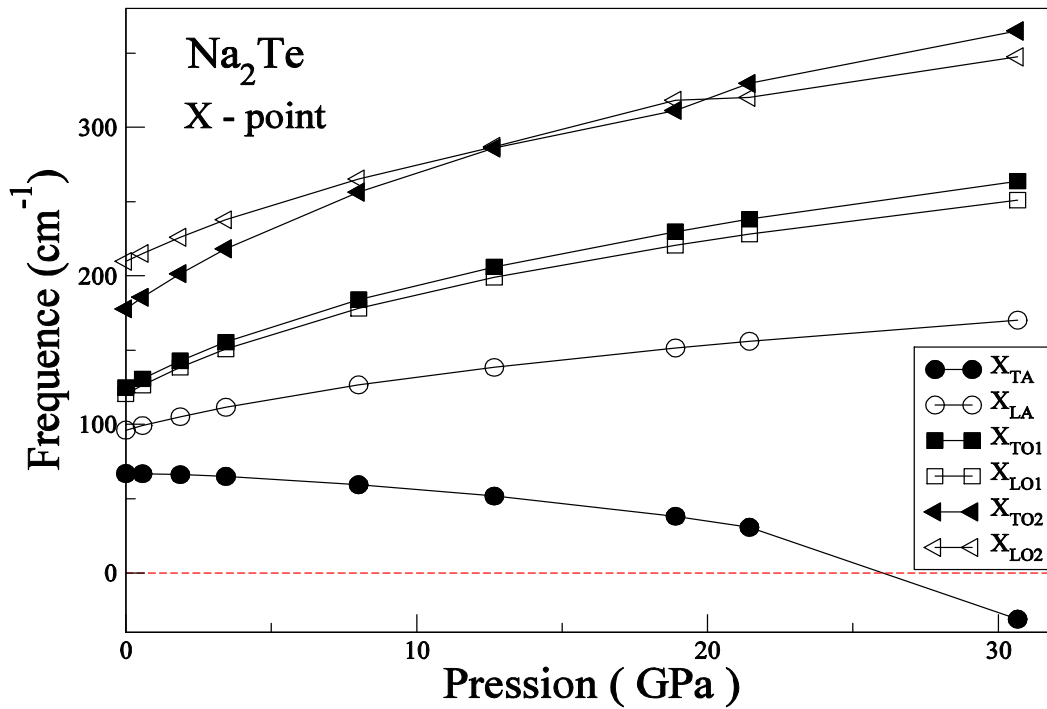


Figure. 5-31: La variation de la fréquence des phonons au point X du composé Na₂Te avec la pression

a(A°)	6.5	6.454	6.348	6.242	6.083	5.766	5.554
V(A°) ³	68.85	67.27	64.015	60.868	56.343	47.976	42.88
P(GPa)	0	0.963619	3.161465	5.950821	11.534261	30.320245	51.89556
X _{TA}	139.95	148.32	152.46	150.96	146.07	117.11	46.10
X _{LA}	224.04	232.12	248.48	266.27	295.91	367.44	425.23
X _{TO1}	152.88	152.95	164.93	182.58	211.30	278.53	331.70
X _{LO1}	131.57	139.83	156.082	173.19	200.7	264.05	313.37
X _{TO2}	248.10	262.50	291.10	321.52	370.95	485.98	576.18
X _{LO2}	255.98	263.45	278.56	294.96	322.15	386.5	436.3
L _{TA}	98.67	98.16	96.63	94.168	87.91	52.97	-63.58
L _{LA}	187.33	193.71	204.25	213.50	226.26	249.99	263.36
L _{TO1}	181.7	189.7	205.78	223.09	251.54	318.26	370.02
L _{LO1}	211.67	218.85	233.24	248.88	274.85	336.94	386.11
L _{TO2}	237.24	250.9	277.95	306.67	353.26	461.55	546.41
L _{LO2}	231.67	241.32	262.61	287.1	328.88	429.83	510.80
Γ _{TA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ _{LA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ _{TO1}	203.96	211.97	228.11	245.52	274.17	340.84	391.32
Γ _{LO1}	203.96	211.97	228.11	245.52	274.17	340.84	391.32
Γ _{TO2}	233.45	246.18	271.47	298.34	342.0	443.71	523.56
Γ _{LO2}	299.91	310.23	331.07	353.70	391.33	482.12	555.64

Tableau 5-7 : La variation des fréquences des phonons au points Γ, L, X pour le Na₂S avec la pression

a(A°)	6.76	6.7	6.6	6.49	6.34	6.189	6.03	5.82
V(A°) ³	77.32	75.52	72.60	68.6	64.01	59.33	54.88	47.97
P(GPa)	0	0.747	2.522	4.735	8.783	14.72	22.914	38.815
X _{TA}	98.20	98.735	99.18	98.758	96.474	91.083	80.788	48.72
X _{LA}	133.40	137.778	147.01	161.84	184.17	209.95	237.90	278.80
X _{TO1}	132.31	139.36	153.98	169.48	192.78	220.06	250.02	294.56
X _{LO1}	125.54	132.50	146.82	156.98	172.33	190.72	211.30	242.34
X _{TO2}	206.87	216.41	236.4	257.8	290.22	328.40	370.41	432.70
X _{LO2}	237.08	243.41	256.77	271.23	293.46	320.09	349.85	394.47
L _{TA}	67.40	67.16	66.28	64.73	61.08	54.263	41.62	-29.86
L _{LA}	134.51	137.30	142.58	147.71	154.89	162.67	170.45	180.18
L _{TO1}	169.38	176.19	190.47	205.8	229.12	256.74	287.29	332.70
L _{LO1}	174.43	182.81	200.58	219.75	248.85	276.60	304.85	347.37
L _{TO2}	187.84	197.15	216.45	236.92	267.65	303.57	342.91	401.04
L _{LO2}	197.70	203.73	216.44	230.19	251.32	283.13	320.89	377.04
Γ _{TA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ _{LA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ _{TO1}	177.41	186.15	204.24	223.38	249.77	277.86	308.95	354.95
Γ _{LO1}	189.41	196.26	210.63	226.11	249.77	277.86	308.95	354.95
Γ _{TO2}	189.41	196.26	210.63	226.11	252.10	285.58	322.21	376.38
Γ _{LO2}	224.30	231.33	246.13	262.13	286.67	315.96	348.7	398.13

Tableau 5-8: La variation des fréquences des phonons au points Γ , L, X pour le Na₂Se avec la pression

a(A°)	7.2	7.15	7.04	6.94	6.71	6.56	6.4	6.35	6.19
V(A°) ³	93.48	91.44	87.55	83.66	75.88	70.63	65.63	64.01	59.33
P(GPa)	0	0.574	1.868	3.441	8.02	12.66	18.90	21.444	30.656
X _{TA}	66.91	66.83	66.22	64.94	59.4	51.8	38.19	30.76	-31.15
X _{LA}	96.21	99.14	105.17	111.6	126.56	138.44	151.35	155.88	170.16
X _{TO1}	124.73	130.7	142.77	155.42	184.00	206.14	229.83	238.07	263.81
X _{LO1}	120.50	126.44	138.36	150.72	178.13	198.92	220.68	228.14	251.01
X _{TO2}	177.74	185.53	201.41	218.17	256.3	286.12	311.43	329.55	364.95
X _{LO2}	209.75	215.07	226.04	237.79	265.17	287.18	318.29	320.03	347.44
L _{TA}	46.28	45.86	44.71	43.03	36.95	28.81	9.3	-14.75	-36.60
L _{LA}	94.77	96.5	99.77	102.96	109.46	113.85	117.84	119.04	122.01
L _{TO1}	152.94	158.81	170.8	183.50	212.65	235.65	260.59	269.34	296.92
L _{LO1}	153.90	160.84	175.01	189.98	224.03	250.62	275.16	283.14	308.38
L _{TO2}	162.37	169.85	185.00	200.84	236.59	252.56	293.94	304.26	336.53
L _{LO2}	179.22	184.30	194.77	205.95	231.88	264.29	279.20	289.18	320.5
Γ _{TA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ _{LA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ _{TO1}	152.45	159.46	173.62	188.40	221.62	247.23	274.48	283.93	313.34
Γ _{LO1}	168.73	159.46	186.78	199.70	229.53	253.25	279.13	288.26	317.12
Γ _{TO2}	168.73	174.65	186.78	199.70	229.53	253.25	279.13	288.26	317.12
Γ _{LO2}	189.63	195.11	206.39	218.41	246.21	268.26	292.20	300.61	327.07

Tableau 5-9: La variation des fréquences des phonons aux points Γ , L, X pour le Na₂Te avec la pression

5-8-Propriétés diélectrique :

5-8-1-La charge effective de Born

Le couplage entre les phonons optiques et les champs électriques est quantifié par la charge effective de Born, le calcul des charges effectives de Born est associé avec les vibrations des modes optiques, Les charges effectives de Born sont calculées par l'équation (3.55). Les résultats obtenus à sous pression sont représentés dans les **tableaux 5-10, 5-11 et 5-12** et la variation de charges effectives en fonction de pression pour chaque composé est illustrée sur les **figures 5-32, 5-33 et 5-34**

		Pression(GPa)	Atome (Na)	Atome (S)
Le composé Na ₂ S	Present	0	0.8977543	-1.795509
	Théor		0.900 ^a	-1.800 ^a
	present	0.963619	0.8879073	-1.775815
		3.161465	0.8678148	-1.735630

Tableau 5-10 : Les charges effectives de Born calculées pour Na₂S

^a Ref. [3]

		Pression(GPa)	Atome (Na)	Atome (Se)
Le composé Na ₂ Se	Present	0	0.9106284	-1.821257
	Théor		0.910 ^a	-1.820 ^a
	present	0.747	0.8995887	-1.799177
		2.522	0.8770237	-1.754047

Tableau5- 11: Les charges effectives de Born calculées pour Na₂Se

^a Ref. [3]

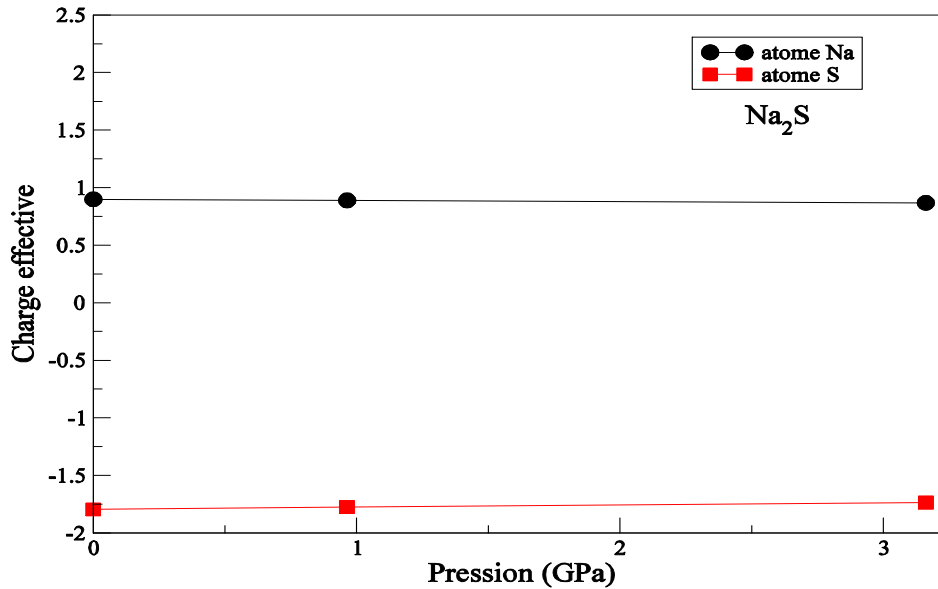
		Pression(GPa)	Atome (Na)	Atome Te
Le composé Na ₂ Te	Present	0	0.9541280	-1.908256
	Théor		0.954 ^a	-1.908 ^a
	present	0.574	0.9418831	-1.883766
		1.868	0.9166749	-1.833350

Tableau 5-12 : Les charges effectives de Born calculées pour Na₂Te

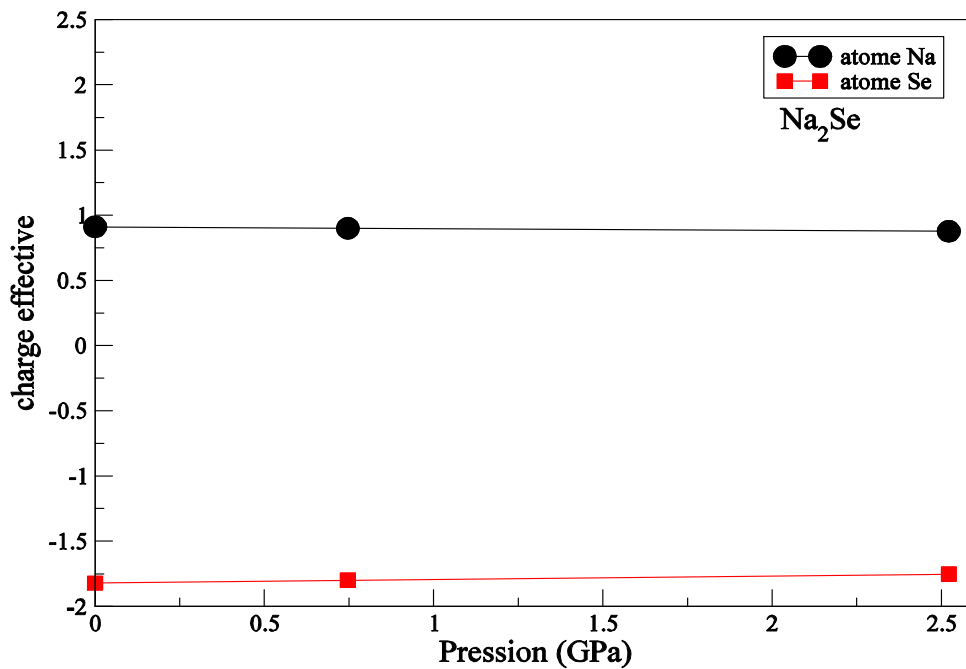
^a Ref [3]

On remarque que les valeurs obtenues satisfont la règle de sommation acoustique (Acoustic Sum Rule ; ASR) :

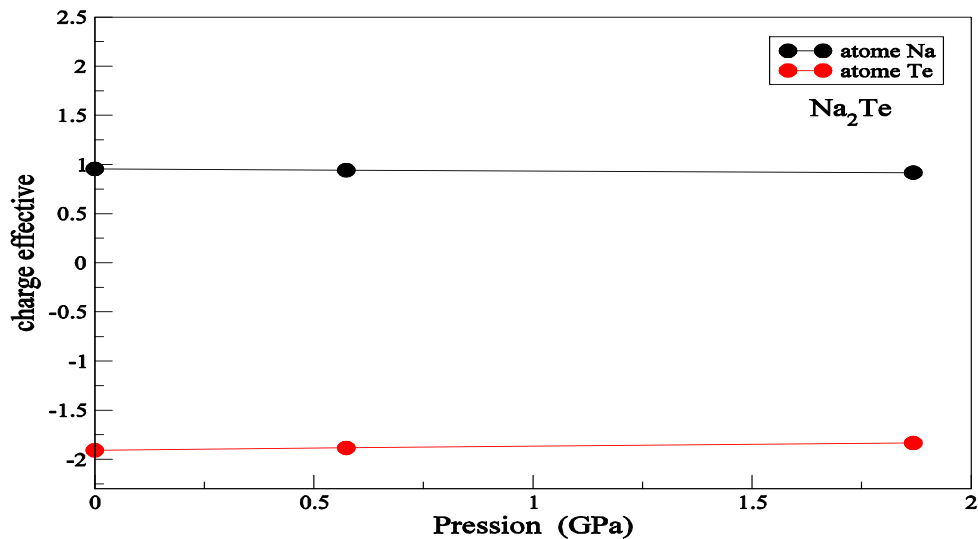
$$\sum_i Z_{i,\alpha\beta}^* = 0 \quad (5-8)$$



Figures 5-32 : la variation des charges effectives de Born en fonction de pression pour Na₂S



Figures 5-33 : la variation des charges effectives de Born en fonction de pression pour Na₂Se



Figures 5-34 : la variation des charges effectives de Born en fonction de pression pour Na₂Te

d’après les trois figures 5-51, 5-52 et 5-53 la variation de charges effectives de Born en fonction de pression est presque linéaires généralement.

5-8-2-Le tenseur diélectrique :

Le tenseur diélectrique caractérise la réponse des ions qui se déplacent à cause des forces qui sont dues au champ électrique et à la polarisation créée par leurs déplacements. Le tenseur diélectrique est calculé par l’équation (3.54). Les résultats obtenus pour les tenseurs diélectriques statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ à sous pression sont donnés dans tableaux 5-13, 5-14, 5-15. en comparaison avec d’autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles, et la variation de Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour chaque composé est illustrée sur les figures 5-35, 5-36 et 5-37

		Pression(GPa)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
Le composé Na ₂ S	present	0	5.65836505	3.43564051
	Théor		5.65 ^a	3.44 ^a
			5.45 ^b	3.65 ^d
			5.95 ^c	3.15 ^e
	Exp.			2.96 ^f
present	0.963619	5.44152706	3.42688495	
	3.161465	5.07590955	3.41271587	

Tableau 5-13: Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculées pour Na₂S

^a Ref. [3] , ^b Ref. [68] , ^c Ref. [69], ^d Ref. [70], ^e Ref. [71], ^f Ref. [72]

	Pression(GPa)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$	
Le composé Na_2Se	présent 0	6.16269884	3.85691329	
	Théor	6.16 ^a	3.85 ^a 4.03 ^b	
	présent	0.747	5.94208730	3.84853659
		2.522	5.56816242	3.83511507

Tableau 5-14: Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculées pour Na_2Se

^aRef. [3] , ^bRef. [70],

	Pression(GPa)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$	
Le composé Na_2Te	présent 0	6.88457740	4.45248874	
	Théor	6.89 ^a	4.45 ^a 4.76 ^b	
	présent	0.574	6.68199374	4.46282309
		1.868	6.34277134	4.48863495

Tableau 5-15 : Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ calculées pour Na_2Te sous pression

^aRef. [3], ^bRef. [70],

On remarque d’après ces tableaux que nos valeurs de tous les composés à pression nulle sont en très bon accord avec les autres résultats théorique et expérimentaux

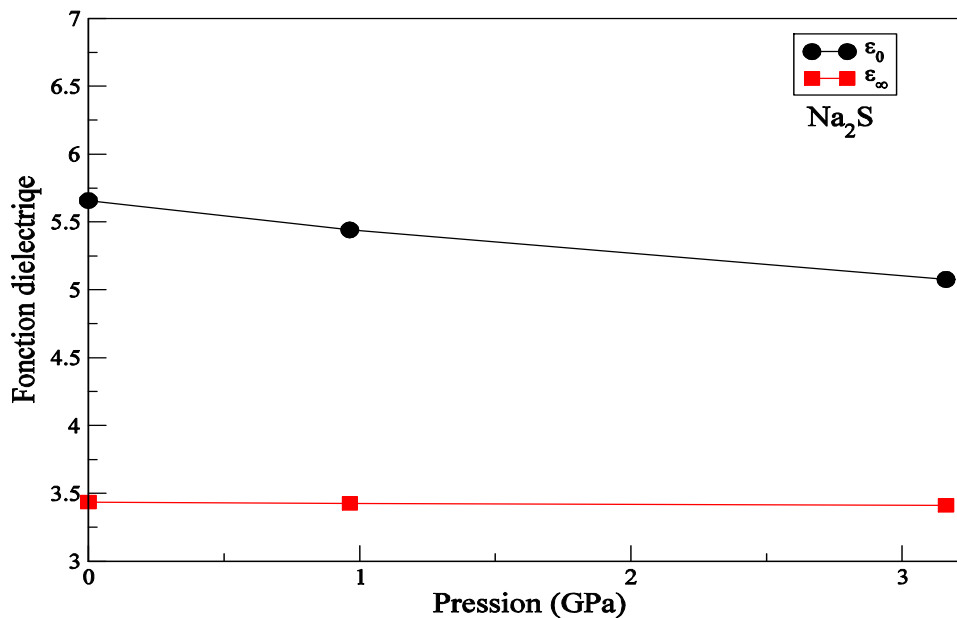


Figure 5-35: La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour Na_2S

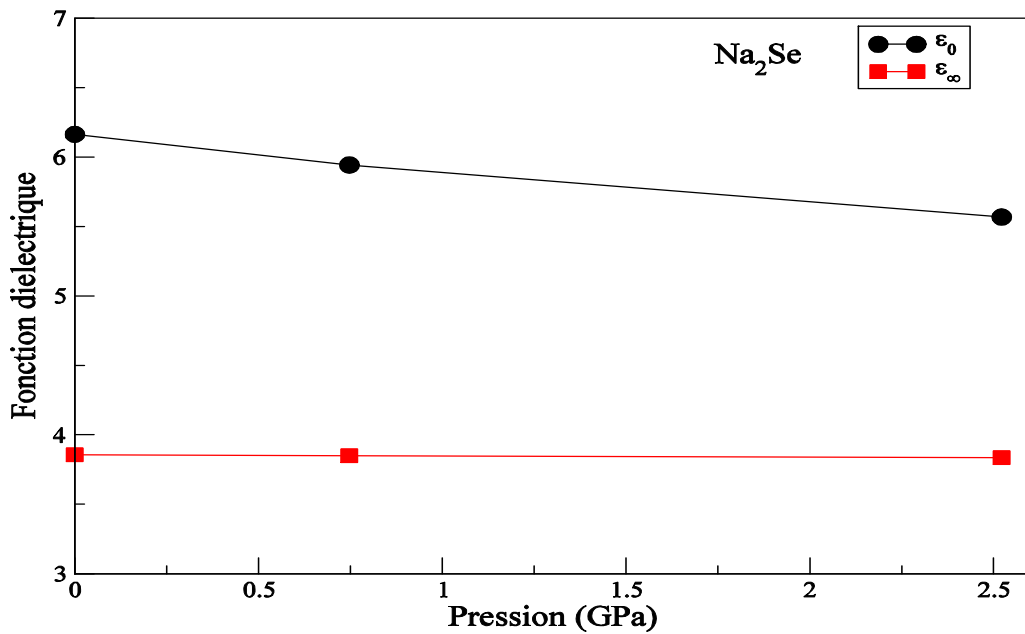


Figure 5-36: La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour Na₂Se

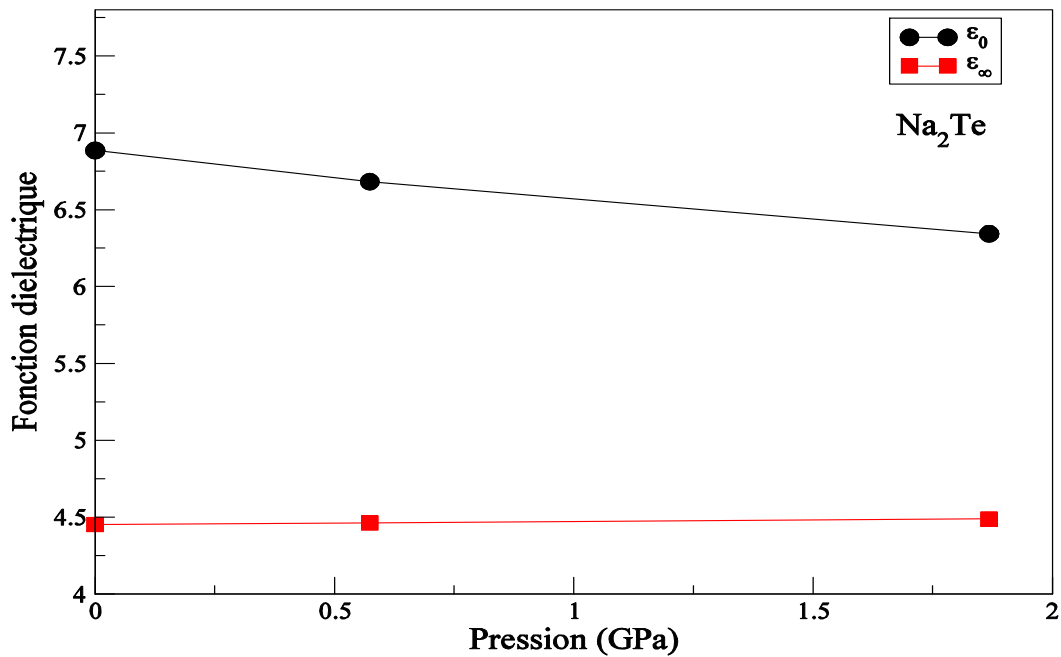


Figure 5-37: La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression pour Na₂Te

On note que la variation de fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ diminue avec l'augmentation de la pression pour chaque composé Na₂S, Na₂Se et Na₂Te. Mais la variation de Fonction diélectrique optique $\epsilon(\infty)$ en fonction de pression est presque linéaire, aussi pour chaque composé.

5-9- Propriétés Thermodynamiques

Les calculs des grandeurs thermodynamiques sont évalués à l'aide des densités d'états des phonons (DOS). La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, la dilatation thermique, l'énergie interne, l'énergie libre sont calculés en fonction de la température dans l'intervalle de 0-1200 K. Les résultats obtenus pour les trois matériaux Na_2S , Na_2Se , Na_2Te sont illustrés dans les figures :

5-38,5-39,5-40

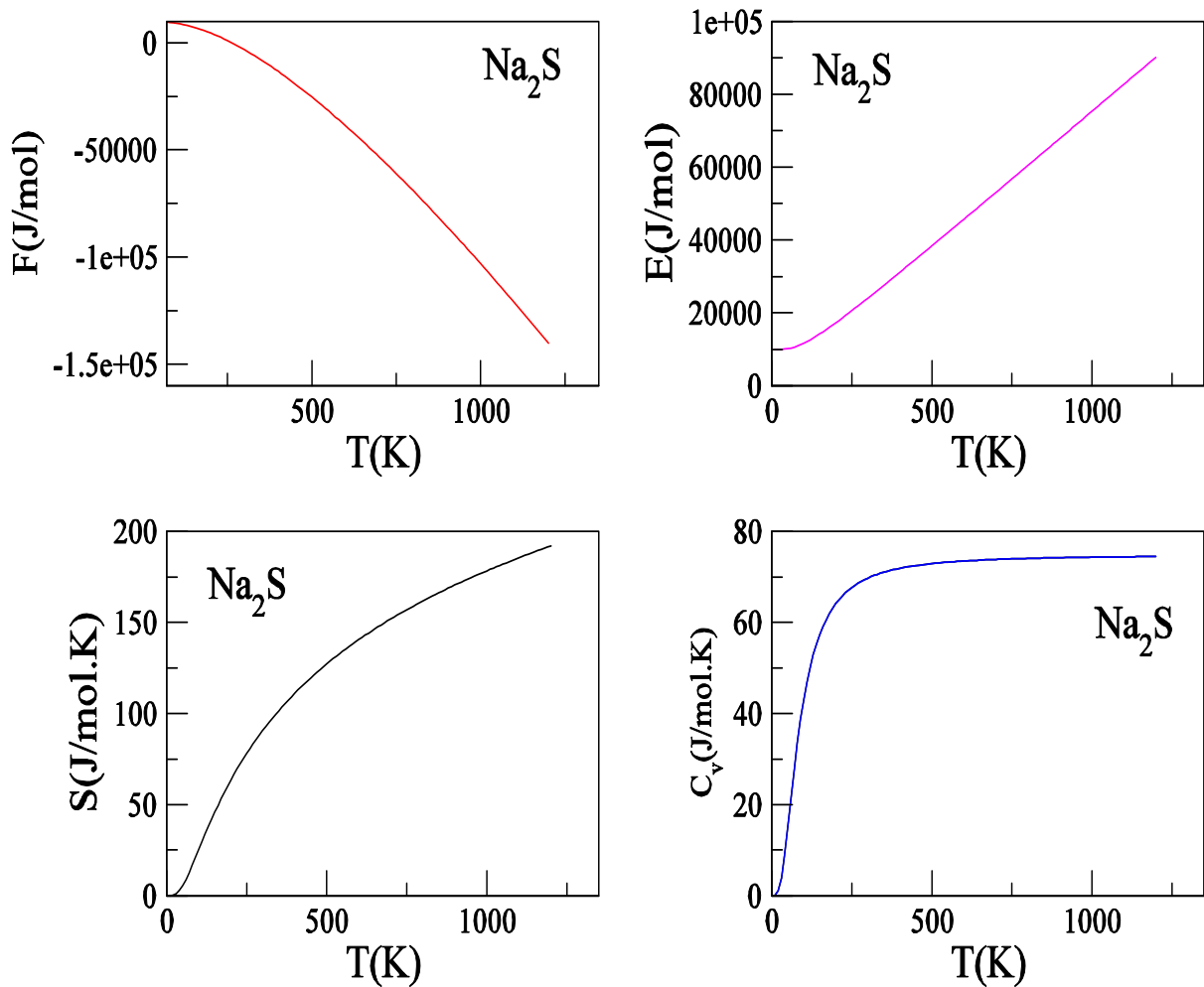


Figure 5-38: Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne E (J/mol), énergie libre F (J/mol)) calculées pour Na_2S

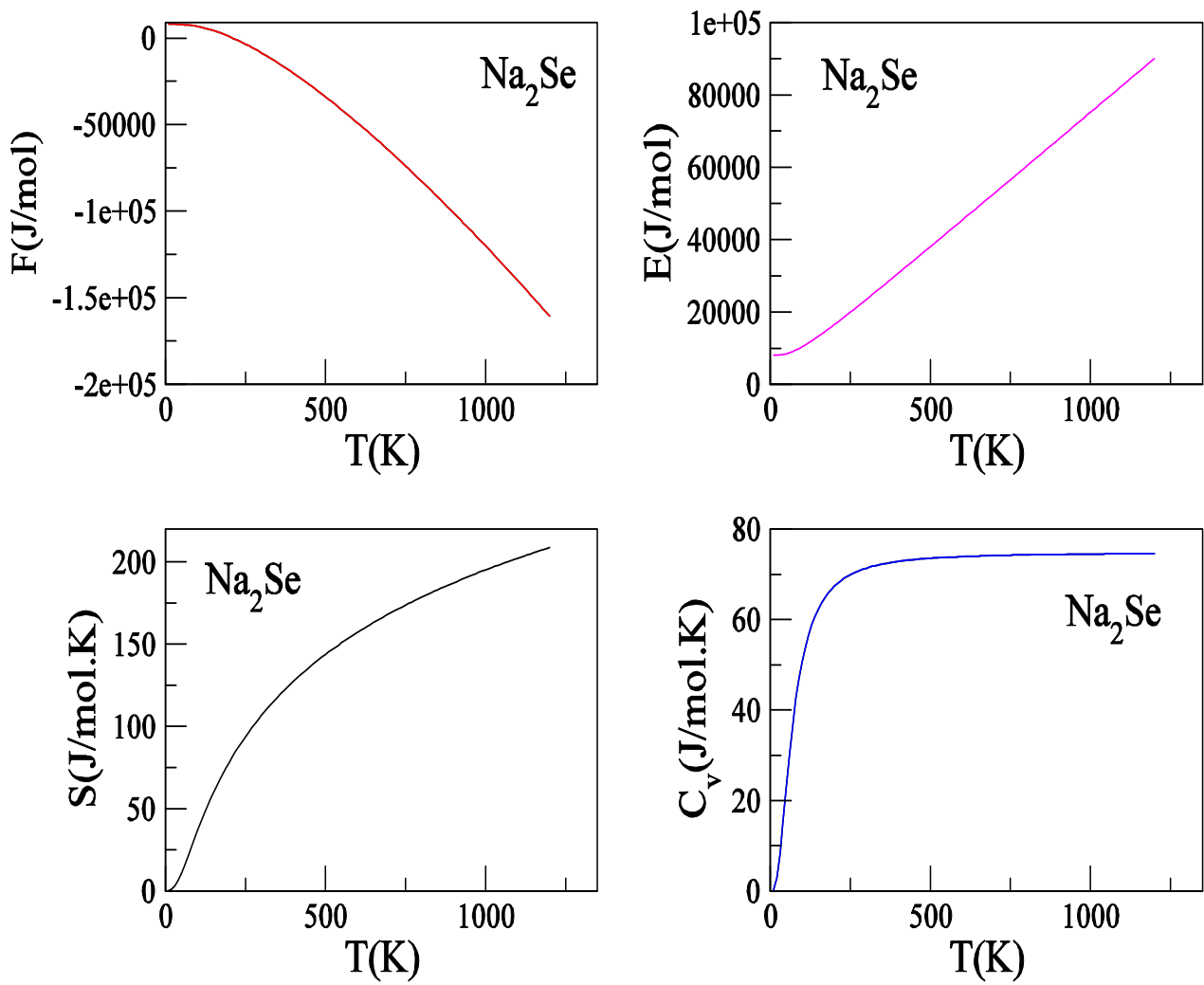


Figure 5-39: Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne E (j/mol), énergie libre F (J/mol) calculées pour Na_2Se

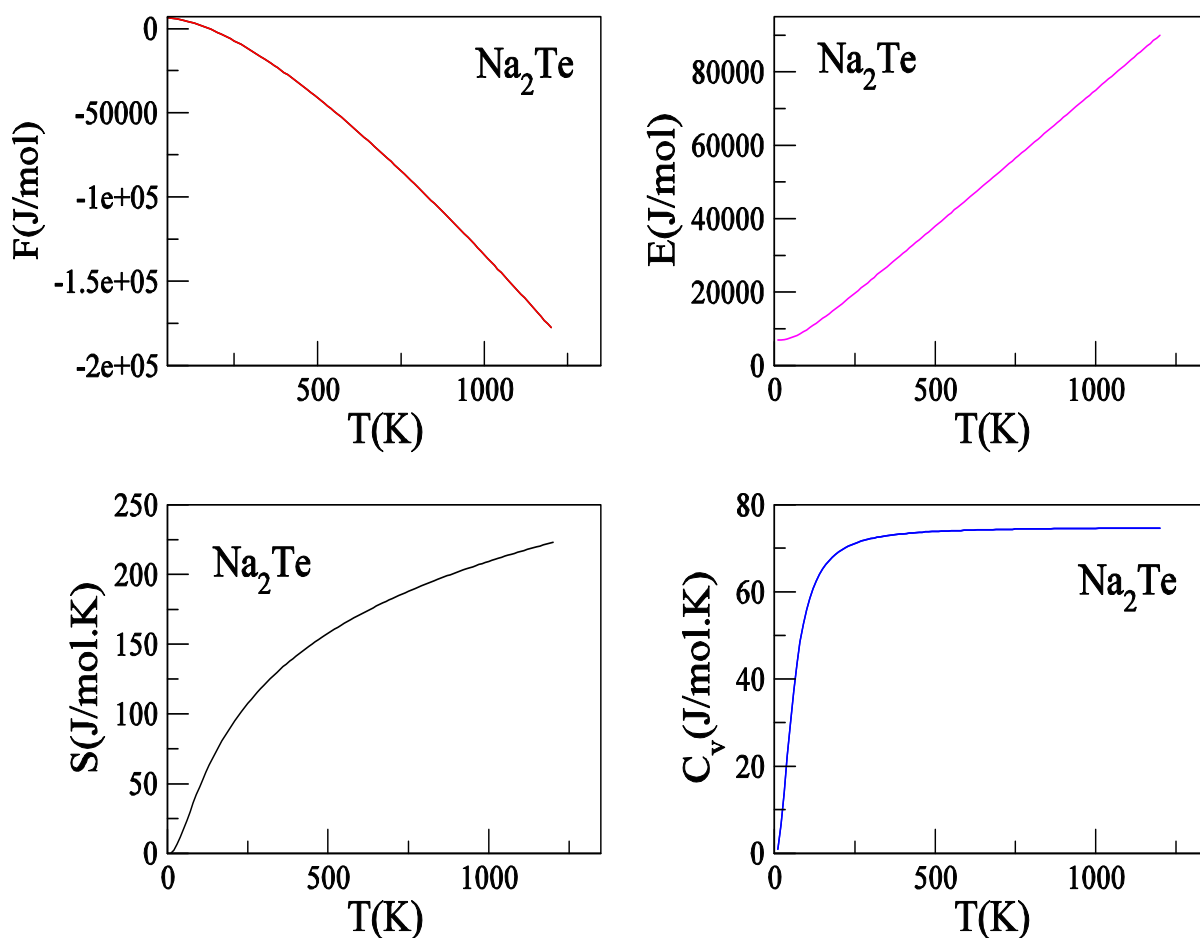


Figure 5-40: Les fonctions thermodynamiques (chaleur spécifique C_v (J/mol.k), l'entropie S (J/mol.k), énergie interne E (j/mol), énergie libre F (J/mol) calculées pour Na_2Te

Pour les trois composés, lorsque $T \rightarrow 0$, on remarque que la variation de l'énergie interne ΔE est égale à celle de l'énergie libre ΔF et cette valeur n'est pas nulle. Lorsqu'on augmente la température ΔF diminue et elle devient négative par contre ΔE augmente. Pour l'entropie on voit qu'il s'approche d'une valeur très petite quand $T \rightarrow 0$ pour les trois composés, et il augmente avec l'augmentation de la température, l'hypothèse fondamentale implique que, dans cette opération l'évolution se fera avec tous les états accessibles équiprobable : $S_{\text{final}} \gg S_{\text{init}}$ c'est la loi d'accroissement de l'entropie (second principe de la thermodynamique) qui correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système. Pour la chaleur spécifique on remarque que pour les trois composés, elle tend vers zéro quand la température tend vers zéro et elle tend vers $9R$ (où $R = 8.31451$ j/mol.k est la constante du gaz parfait) quand la température devient grande, c'est la loi de Dulong et Petit.

- Pour la variation de module de compression en fonction de température pour les trois composés : Na_2S , Na_2Se et Na_2Te est illustré dans les figures 5-41, 5-42 et 5-43 respectivement

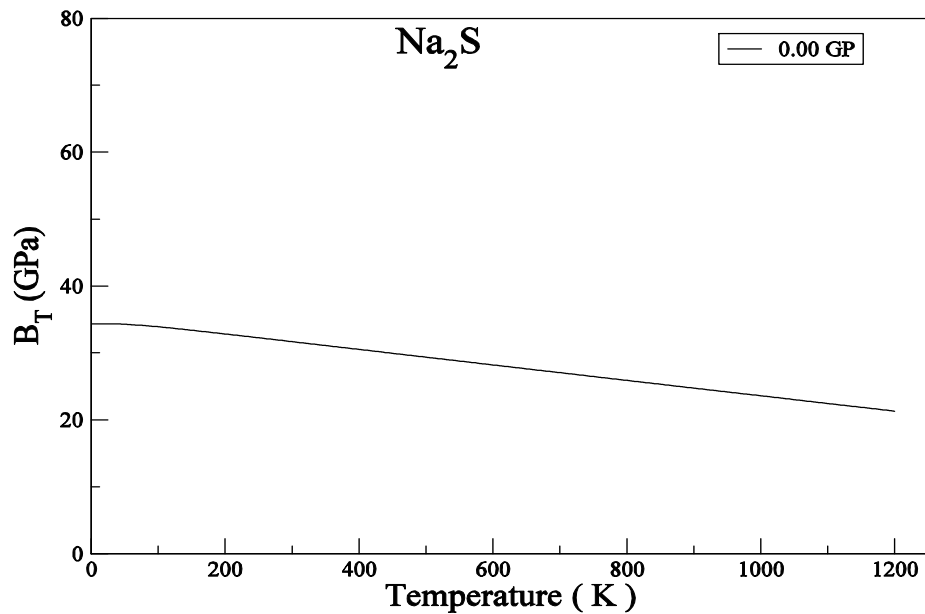


Figure 5-41 : La variation de module de compression du système en fonction de température pour Na_2S

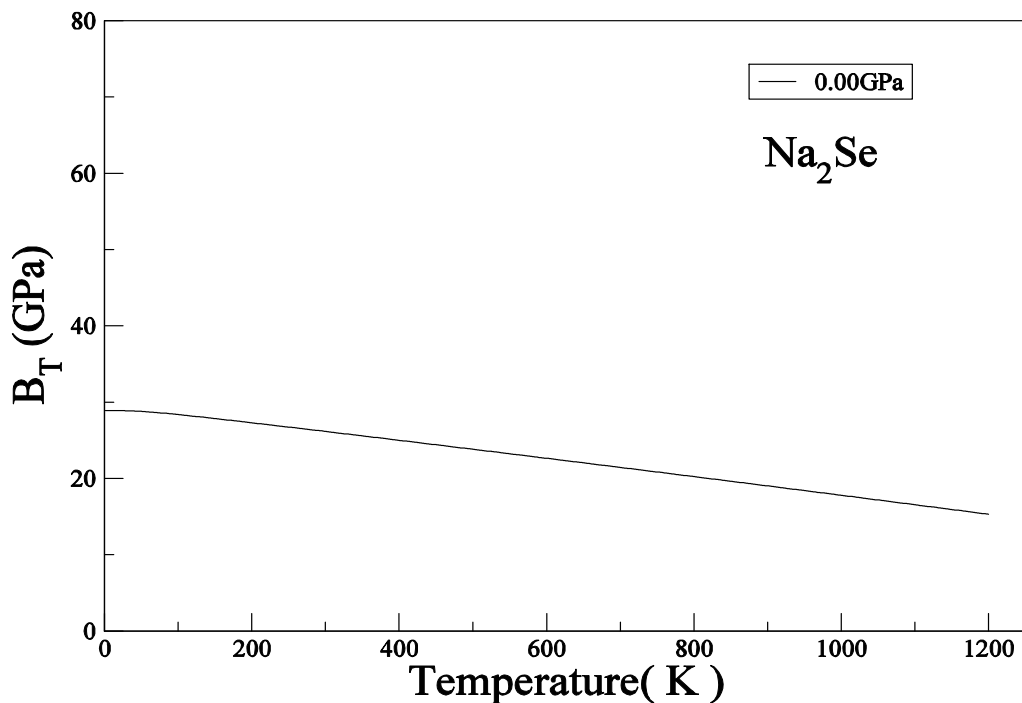


Figure 5-42 : La variation de module de compression du système en fonction de température pour: Na_2Se

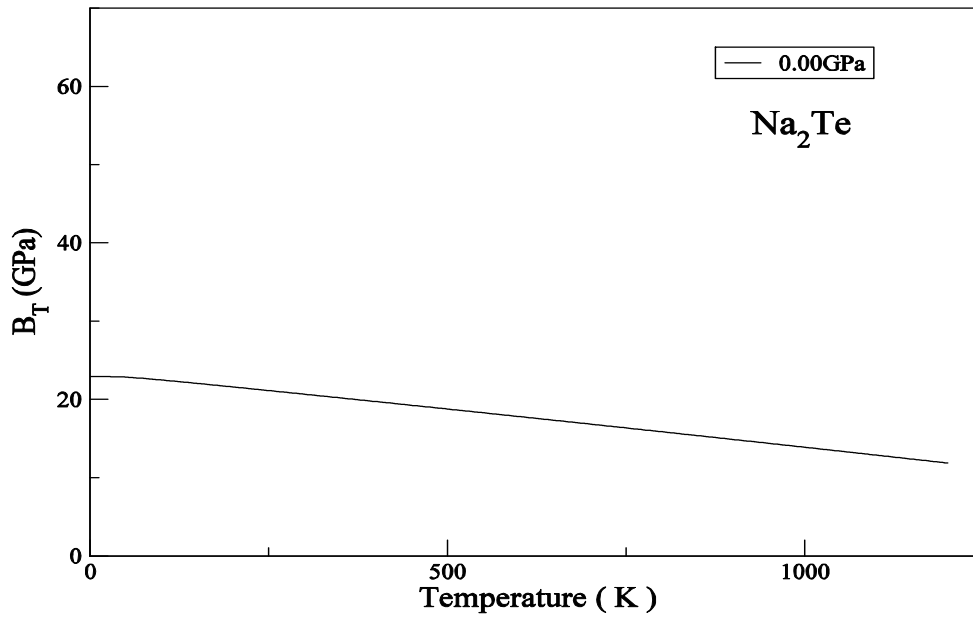


Figure 5-43 : La variation de module de compression du système en fonction de température pour: Na_2Te

La variation de module de compression en fonction de température est presque linéaire.

- Pour la variation de dilatation thermique en fonction de température pour les trois composés : Na_2S , Na_2Se et Na_2Te est illustrée dans les **figures 5-44, 5-45 et 5-46**, respectivement.

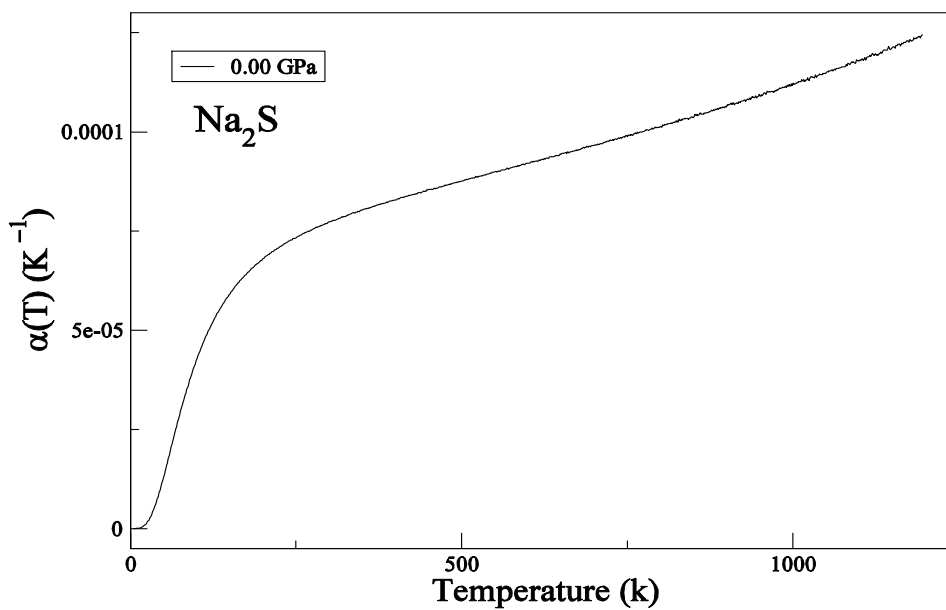


Figure 5-44: La variation de dilatation thermique en fonction de température et de pression pour: Na_2S

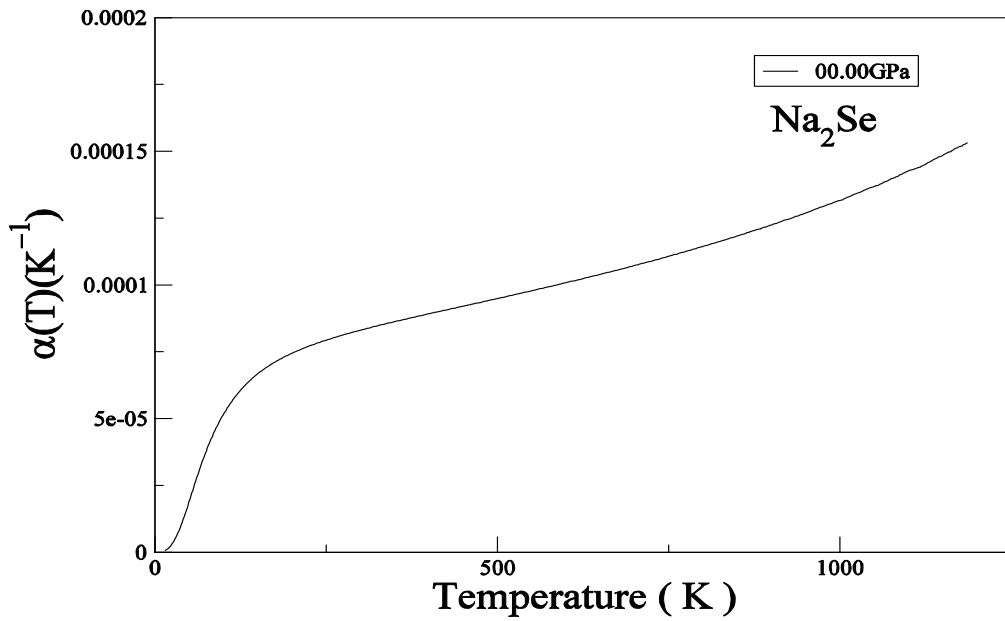


Figure 5-45 : La variation de dilatation thermique en fonction de température pour: Na_2Se

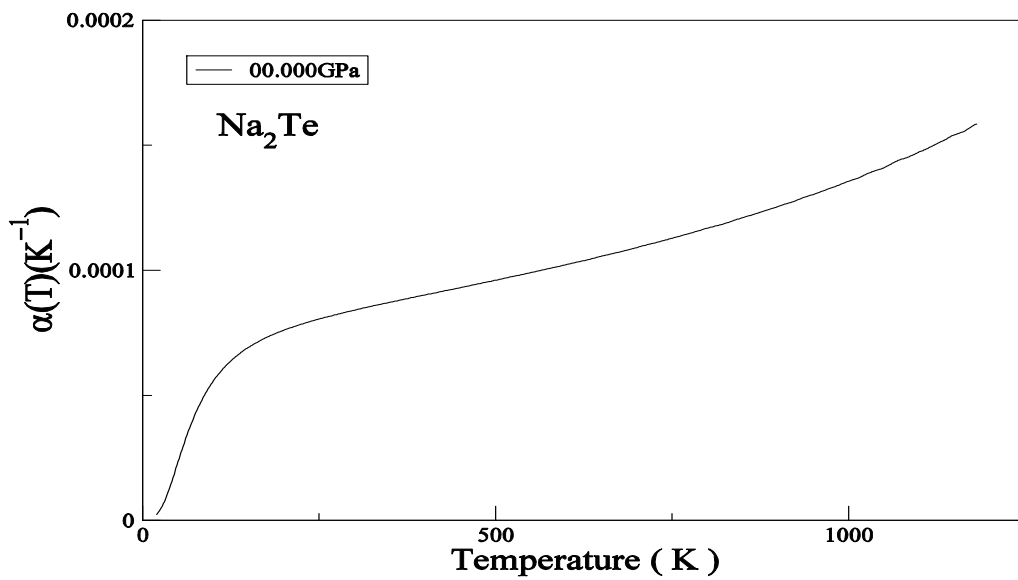


Figure 5-46: La variation de dilatation thermique en fonction de température pour: Na_2Te

On voit que pour une pression nulle la variation de dilatation est presque proportionnelle avec la température.

5-10-Pression de transition :

Avant de déterminer les valeurs des pressions de transition, nous avons calculé les énergies totales des phases cubique, orthorhombique et hexagonale pour chaque matériau étudié en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les résultats obtenus sont illustrés dans **les figures : 5-47 ,5-48 et 5-49.**

Il est bien clair de ces figures (LDA et GGA) que sous pression la phase cubique passe à la phase orthorhombique puis celle-ci passe à la phase hexagonale.

Les paramètres du réseau sont calculés en minimisant l'énergie totale en fonction du volume pour la phase cubique (la structure est déterminée par le paramètre du réseau), par contre pour les deux autres structures, l'énergie est minimisée par rapport à b/a et c/a et aussi les forces.

Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont donnés dans **le tableau 5-16** ainsi que celles théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

La pression de transition est déterminée par l'égalité des enthalpies des phases. La variation des enthalpies des phases en fonction de la pression obtenue avec les deux approximations LDA et GGA est donnée dans **les figures 5-50,5-51,5-52** pour Na_2S , Na_2Se et Na_2Te respectivement. Les valeurs des pressions de transitions sont regroupées dans **le tableau 5-17** avec les valeurs expérimentales disponibles. On constate que les valeurs calculées sous estimées par à celles observées, finalement, les équations d'états $v(p)$ sont données dans **les figures 5-53,5-54,5-55**, pour les trois matériaux, les transitions sont du premier ordre et la variation relative du volume pour la première transition (cubique \rightarrow orthorhombique) est plus grande que celle pour le deuxième (orthorhombique \rightarrow hexagonale).

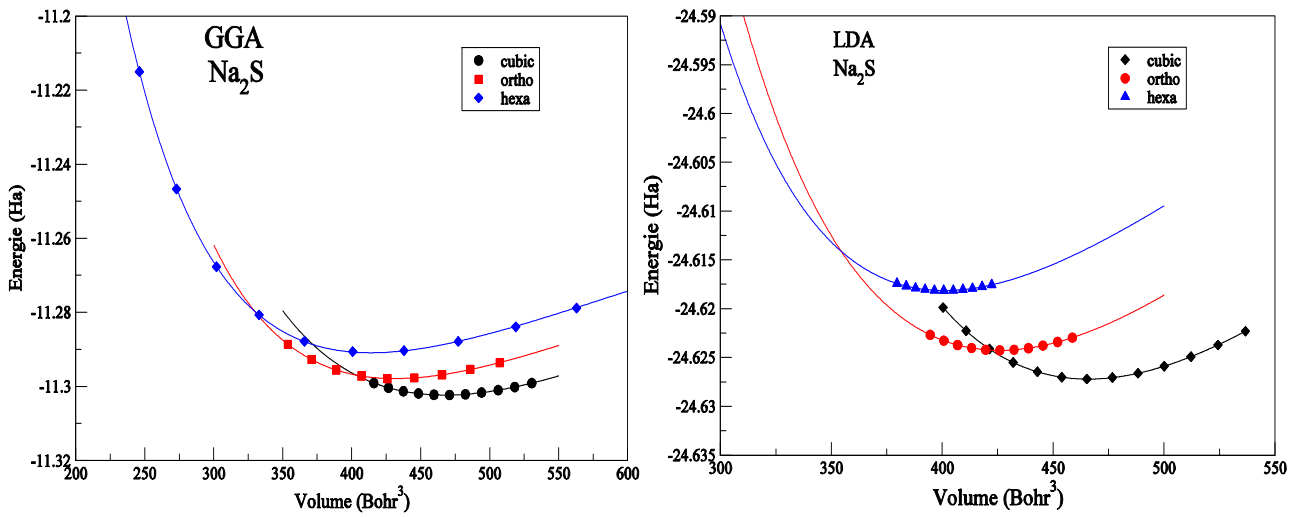


Figure5-47 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les différentes phases du Na₂S par LDA, GGA.

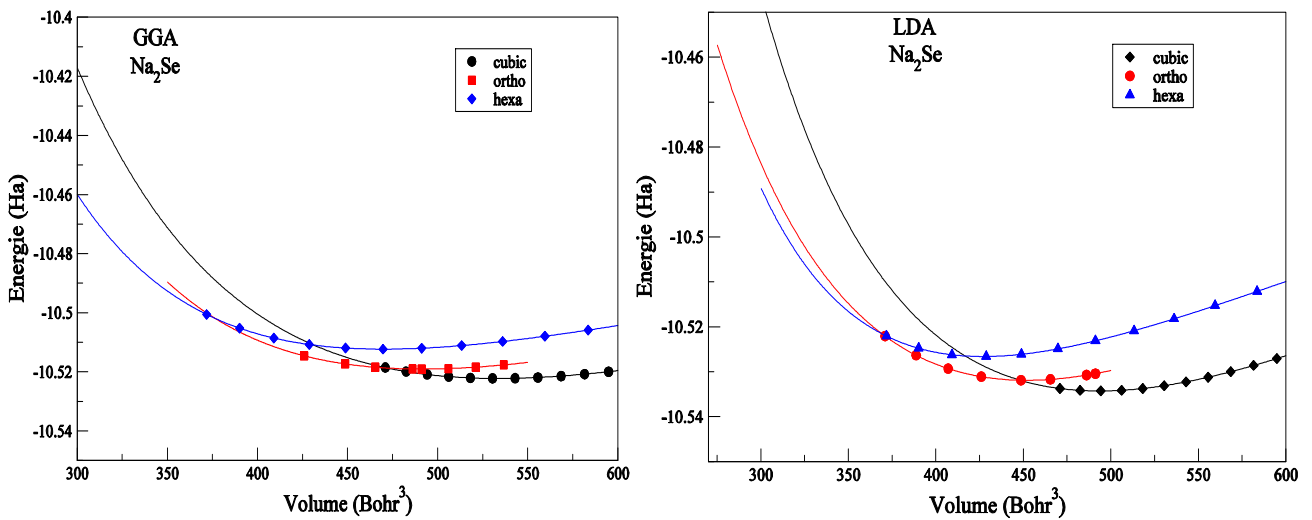


Figure 5-48 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les différentes phases du Na₂Se par LDA, GGA.

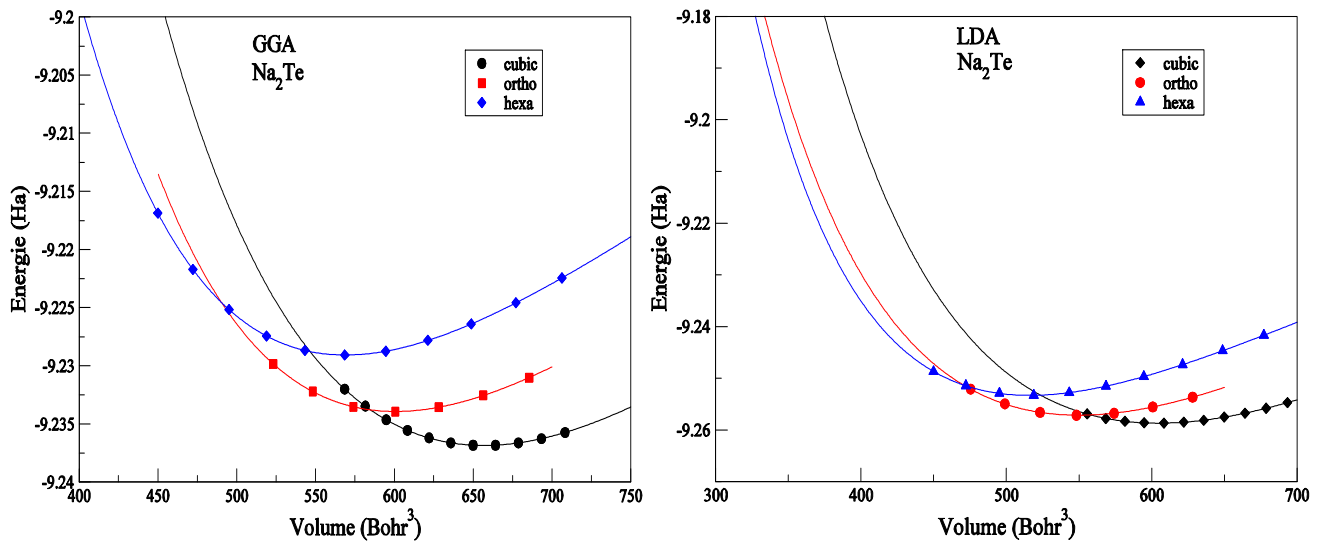
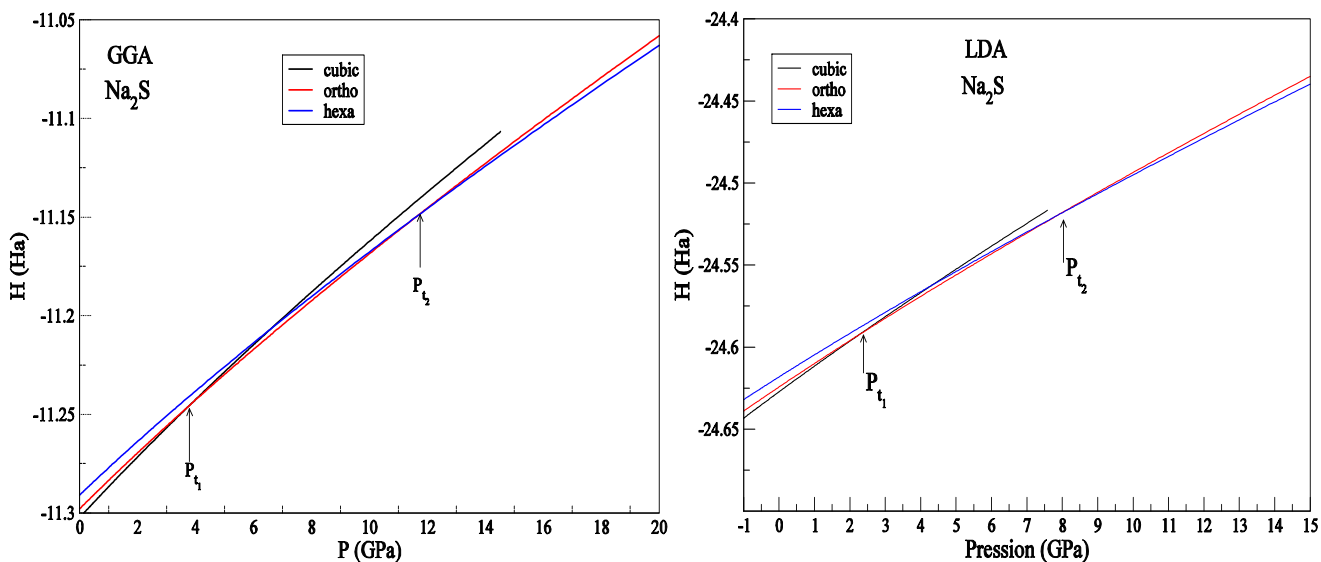


Figure 5-49 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les différentes phases du Na₂Te par LDA ,GGA.

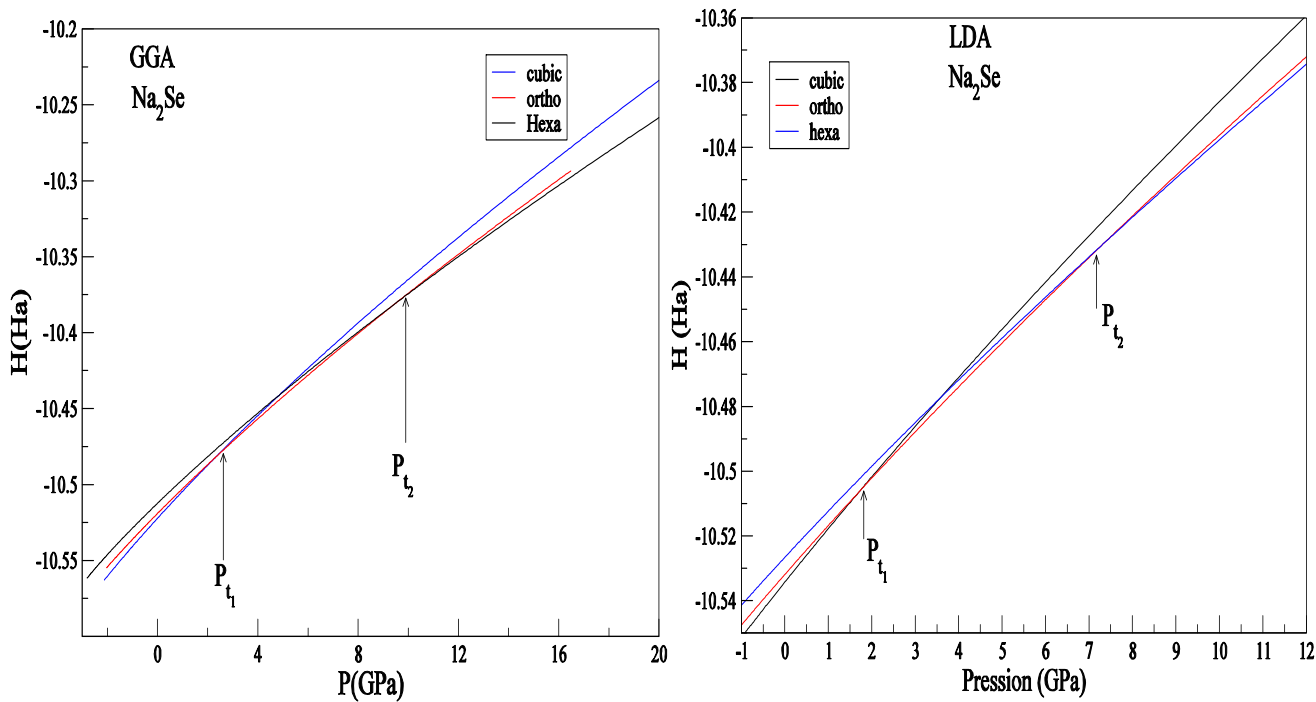
Les phases	Na ₂ S	Na ₂ Se	Na ₂ Te
cubic	a= 6.5 6.53 ^a 6.388 ^b 6.512 ^d	a=6.76 6.763 ^d	a=7.2 7.210 ^d
ortho	a=7.06 6.707 ^c b=4.26 4.12 ^c c=8.38 8.025 ^c	a=7.2 b=4.35 c=8.52	a=7.67 b=4.65 c=9.13
hexa	a=4.66 4.376 ^c c=6.29 5.856 ^c	a=4.74 c=6.489	a=5.09 c=6.82

Tableau 5-16 : Les paramètres structuraux des composés Na₂S, Na₂Se, Na₂Te dans les différentes phases

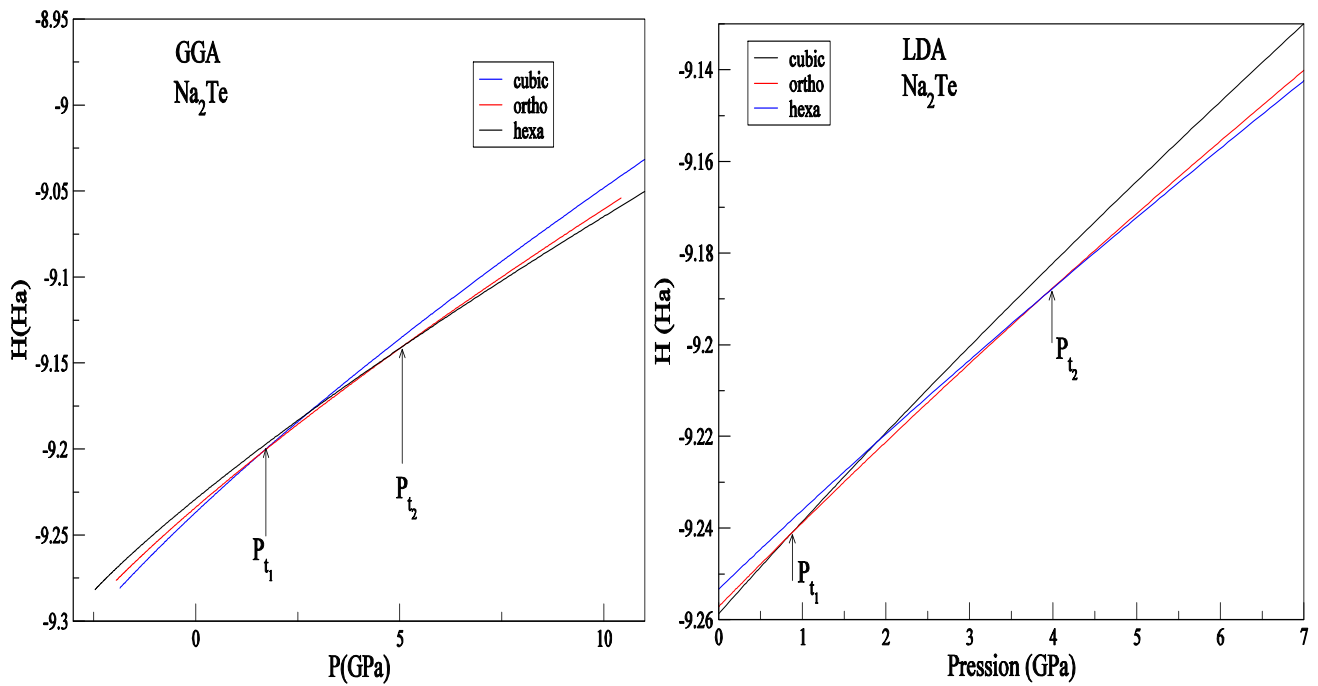
^a Ref [73] , ^bRef [74] , ^cRef [75] , ^dRef .[3]



Figures 5-50: La variation de l'enthalpie en fonction de pression pour Na₂S dans les trois phases par LDA, GGA



Figures 5-51 : La variation de l'enthalpie en fonction de pression pour Na₂Se dans les trois phases par LDA, GGA



Figures 5-52 : La variation de l'enthalpie en fonction de pression pour Na₂Te dans les trois phases par LDA, GGA

		Na ₂ S	Na ₂ Se	Na ₂ Te
cubique → ortho	Present : GGA	3.8	2.42	1.5
	LDA	2.2	1.8	0.9
	Expt	7.0 ^c		2.3 ^d
	Present: ($\frac{\Delta V}{V}$)	GGA -0.07 LDA -0.08	-0.07 -0.08	-0.08 -0.08
ortho → hexa	Present : GGA	11.8	9.6	4.9
	LDA	7.8	7.3	3.9
	Expt	16 ^c		5.3 ^d
	Present: ($\frac{\Delta V}{V}$)	GGA -0.04 LDA -0.05	-0.05 -0.04	-0.05 -0.04

Tableau 5-17 : Pressions de transitions obtenues par GPa par la LDA et GGA.

^cRef [75], ^dRef [76]

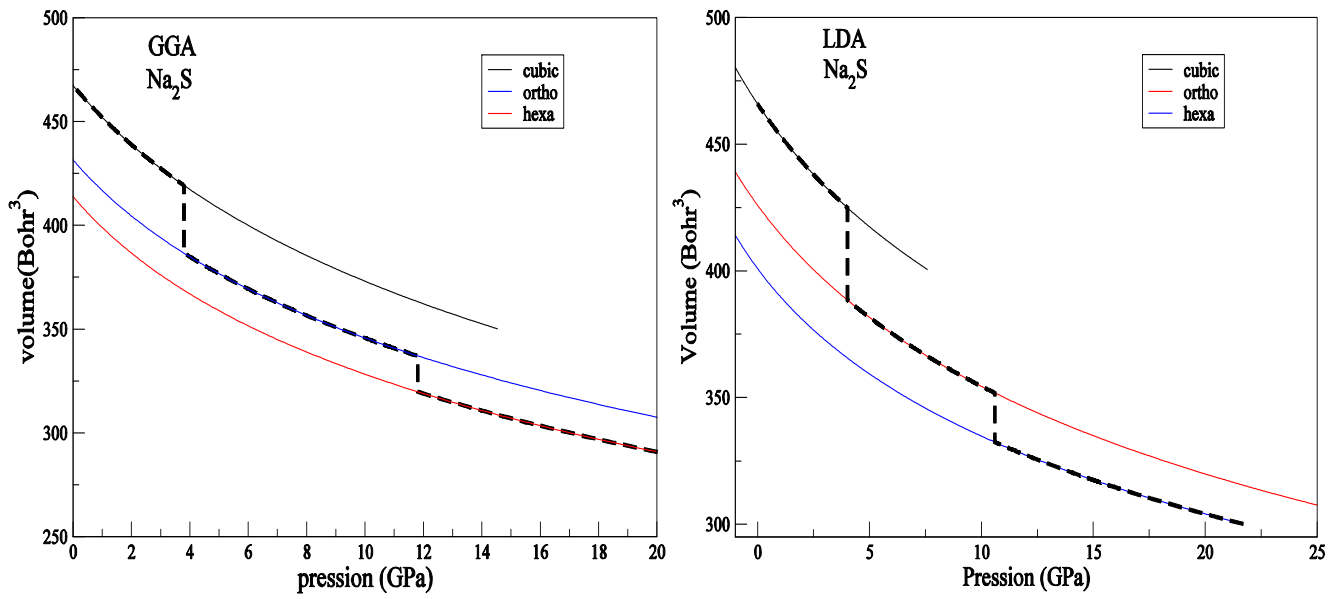


Figure 5-53: Transition du premier ordre pour Na₂S par LDA, GGA.

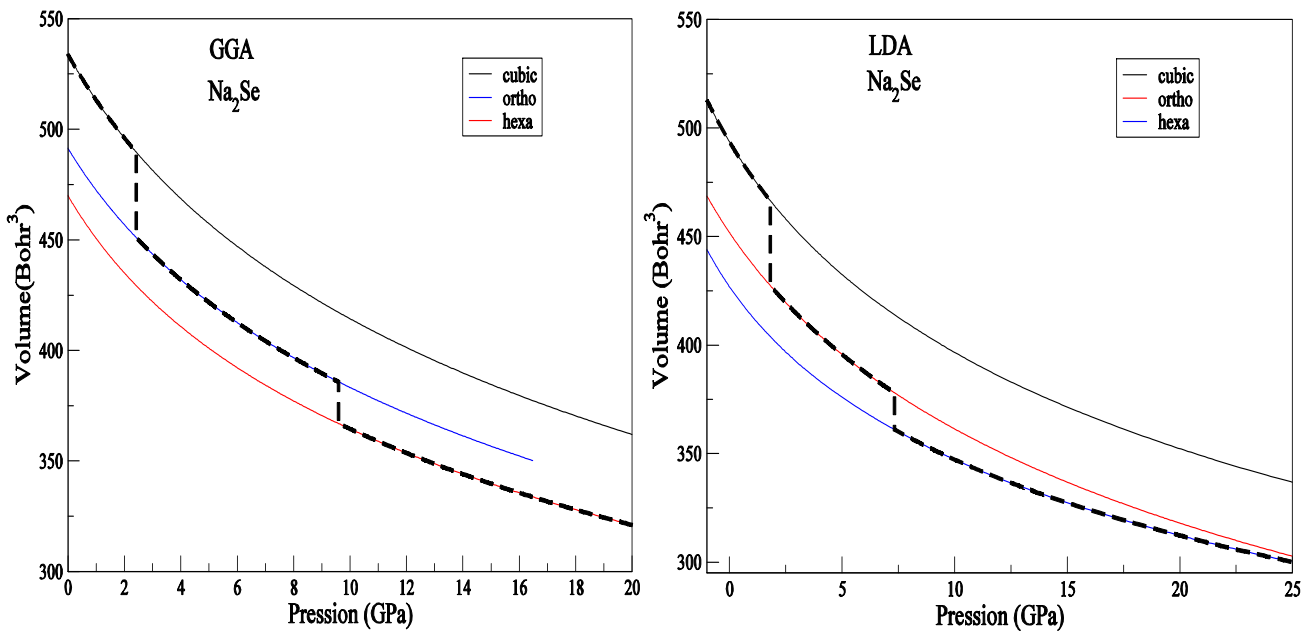


Figure 5-54 : Transition du premier ordre pour Na₂Se par LDA, GGA.

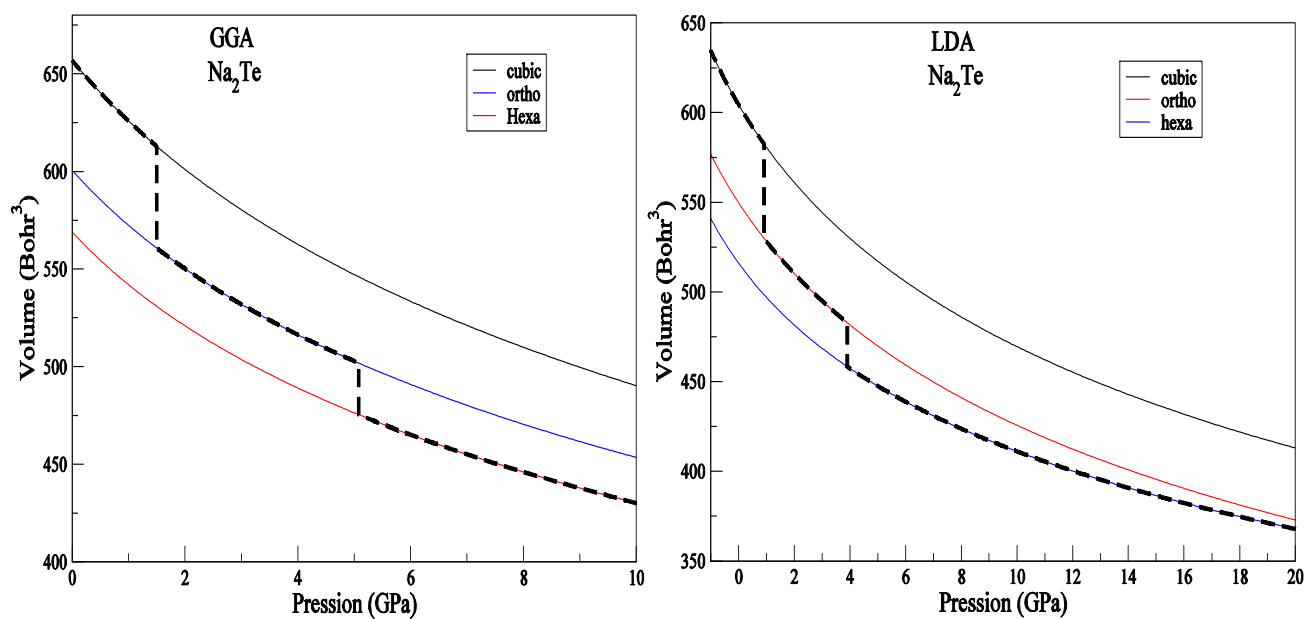


Figure 5 -55: Transition du premier ordre pour Na₂Te par LDA, GGA.

Conclusion générale :

Ce travail a été effectué en deux étapes. Dans la première on a étudié les propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés Na_2S , Na_2Se et Na_2Te dans la structure zinc blende en utilisant la méthode du pseudo potentiel avec les ondes planes dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). Les paramètres structuraux d'équilibre sont obtenus en minimisant l'énergie total en fonction du volume. Les spectres des phonons sont calculés selon les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin aussi que les densités d'états (DOS) des phonons correspondantes en utilisant la DFPT. Le gap d'énergie entre les branches acoustiques et longitudinales et optiques transversales varie d'un matériau à autre. Les valeurs des fréquences des phonons diminuent dans cet ordre $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{Te}$, dans le même ordre des charges effectives de Born. L'effet de la pression sur les constantes élastiques a montre que C_{44} diminue avec l'augmentation de la pression, indiquent une possibilité de transition de phase. La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin a montre que des instabilités apparaissent aux points X et L. Des DOS des phonons calculés l'approximation quasi harmonique est utilisée

Pour calculer les fonctions thermodynamique (la chaleur spécifique, l'énergie, le bulk modulus et le coefficient de dilatation thermique) en fonction de la température. Dans la deuxième étape les transitions de phases ont été étudiées, les composés subissent des changements de phases du zinc blende vers la phase orthorhombique puis vers la phase hexagonale. Les valeurs des pressions de transitions sont calculées.

Références:**Introduction générale :**

- [1] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders International Editions. (1979).
- [2] David J. Singh, planewaves, pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers 1994.
- [3] F. Kalarasse , B.Bennecer . Computational Materials Science 50(2011)1806-1810
- [4] H.Khachai, R.Khenata, A. Bouhemadou, A.H.Reshak , A. Haddou,B.Soudini,Solid State.Commun.147(2008)178-182.
- [5] A.Lichanot,E.Apra,R.Dovesi,Phys.Status Solidi (b)177(1993)157
- [6] W.A.Harrison,Electronic Structure and the properties of Solids :The Physics of the Chemical Bond ,Dover,1989

Chapitre01 :

- [7] w.Heisemberg,Z.Physique 43, 172 (1927)
- [8] P , Kirrev, La physique de semi conducteurs ,2ième édition MirMoscou (1975)
- [9] M ,Born ,R,J Openheimer , Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann, Phys ,84,457(1927)
- [10] M.Levy, Proc .Natl.Acad.Sci 76,6062(1976)
- [11] L,H,Thomas. The calculations of atomic fields , Proc .Cam .Phil. Soc,23,p542(1927).
- [12] J.C.Slater, Pys.Rev.81,385(1951)
- [13] E.Fermi,Rend,Accad Lincei ,6,p602(1927)
- [14] P.A.M.Dirac, Proc . Camb.Phil .Roy .Soc, Vol26.376(1930)
- [15] p.Hohenberg, W.Kohn,,Phys,rev.B136?86455 (1964)

- [16] M,levy,Phy,Rev.A26 , 1200 (1982)
- [17] J.Harris et R , O , Jones J, Phys . F4, 1171 (1974)
- [18] A.Savin , H, Stolle et H , Preuss Théori ,Chim.Acta . 70, 407, (1986)
- [19] W.Kohn, et L, J, Sham , Phy,Rev.A140 , 1133 (1965)
- [20] J , P, Perdew and A, Zunger , Physique Rev.B.23 ,p 5048 (1981)
- [21] J, Ortiz and P, Ballone , Physique Rev.B.50 ,p 1391 (1994)
- [22] W.Kohn, Reviews of Modern Physics , Vol 71, No .5, p1253(1999)
- [23] A.D.Becke , Phy,Rev.A38 , 3098 (1988)
- [24] Y, Wang , J, P, Perdew , Phy,Rev.B45, P13298 (1992)
- [25] J.P.Perdew, K.Burke , and M, Ernzerhoft, Phys.Rev . Lett77 , 3865 (1996).
- [26] S.Aouadi, Thèse de DOCTORAT,calcul ab initio des proprietes structurales, electronique, élastique et thermodynamique des semiconducteurs III-V à base de phosphor Université Badji Mokhtar-ANNABA (2009).
- [27] J.P.Perdew, K.Burke , and M, Ernzerhoft, Phys.Rev . Lett77 , 3865 (1996)78 , 1396 (E)(1976)

Chapitre02 :

- [28] D.Vanderbilt.Pys.REV.B.41, 7892(1990)
- [29] S.Geodecker , M . Teter and J.Huter . Phys.Rev.B.54, 1703 (1996)
- [30] C,Hartwigsen , S.Geodecker and J.Hutter.Phys.Rev.B.58,3641(1998)
- [31] P.E.Bloch, Phys,Rev.B.50.(24),17953(1994)
- [32] F.Bloch,Z.Phys.59,208(1929)

Chapitre03 :

- [33] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders International Editions. (1979).
- [34] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, Phys. Rev. Lett 58 1861 (1987).
- [35] N. Meskini and K. Kune, Université P.et M.Curie, Technical Report n.5 (1978) Unpublished.
- [36] S.Baroni , P,Pavone ,P.Gianozzi, S.de Gironcoli and E.Molinari , in light scattering in semiconductor Structure and Superlattices ,ed .D.j.Lockwood and J.FYOUNG, Nato Advanced Study institutes Ser .B?Plenum Press , New York (1990)
- [37] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London Ser. A310, 111 (1969).
- [38] R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, Phys. Rev. B1, 910 (1970).
- [39] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [40] H. Hellmann, Einführung in die quantenchemie, Deticke, Leipzig (1937).
- [41] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56 ;340 (1939).
- [42] M.Baroni and K.Hung,Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University
- [43] W.Cohran and R Cowley, J.Chem,Phys.Solis.23,447(1962)
- [44] (a) S.Baroni and R .A.Cowley,J.Chem.Phys.Rev.B33,7017(1986);
- [45] (b) M.S.Hybers Ten and S.G.Louie , Phys . Rev.B35,5585(1987).
- [46] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys Condens Matter 4, 7451 (1992).
- [47] P. B. Littlewood, J. Phys. C 13, 4893 (1980).
- [48] P. Vogl, J. Phys. C11, 251 (1978).
- [49] Elie. Belorizky et Wladimir. Gorecki, Introduction à la mécanique statistique, OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES (1993).
- [50] Charles Kittel, Physique de l'état solide, 5e edition, Dunod Université(1983)

- [51] Changyol Lee and Xavier Gonze , Phys. Rev. B51, 8610 (1995). Press Oxford ,1954)
- [52] S. Baroni, S de Cironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi , Rev Mod. Phys. 73 ; 515 (2001).
- [53] Physique des Matériaux Philippe GHOSEZ et Jean-Yves RATY 2007/2008
- [54] Thèse magister M.Souadkia 2007 Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn, GeSn Université de Guelma
- [55] L.L.Boyer volume 42, number 9 PHYSICAL REVIEW LETTERS1979
- [56] Xie, Gironcoli,Baroni,Scheffler Physical Review B Volume 59, Number 2 1999

Chapitre04:

- [49] Richard J. D. Tilley, Understanding Solids, 2004
- [51] Jean-Marie DORLOT, Jean-Paul BAILON, Jacques MASOUNAVE. Des Matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal 1980.
- [53] Physique des Matériaux Philippe GHOSEZ et Jean-Yves RATY 2007/2008
- [57] Thèse magister S.Brahmia 2007 (étude propriétés structural et l'effet de pression des composés PbS, PbSe et PbTe) Université de Guelma

Chapitre: 05

- [58] Le code ABINIT est un projet commun de l' université Catholique de Louvain , Corning Incorporated et autre collaborateurs , URL [http:// www.abinit.org](http://www.abinit.org)
- [59] N.Troullier and j.L.Martins, Phys.Rev.B43,1993(1991) ; Phys.Rev.B43,8861(1991)
- [60] H .J.Monkhorst and J.D,Pack, Phys, Rev.B 13(1976)5188
- [61] J.P.Perdew and Y. Wang,Phys.Rev.B 45 (1992) 13244
- [3] F. Kalarasse , B.Bennecer . Science Direct 50(2011)1806-1810
- [4] H.Khachai, R.Khenata, A. Bouhemadou, A.H.Reshak , A. Haddou,B.Soudini,Solid State.Commun.147(2008)178-182.

- [5] A.Lichanot,E.Apra,R.Dovesi,Phys.Status Solidi (b)177(1993)157
- [6] W.A.Harrison,Electronic Structure and the properties of Solids :The Physics of the Chemical Bond ,Dover,1989
- [62] A.K.elly,G.W.Groves,P.Kidd,Crystallography and Crystal Defect,John Wiley and Sons ,2000
- [63] F.D .Murnaghan1944Proc.N.atl Acad.Sci.USA 30 244.
- [64] O. H . Nielson Physi.Rev.B32(1985)
- [65] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23.
- [66] <http://www.oamp.fr/people/amram/enseignement.htm>
- [67] Michel Héritier ,March30,2007
- [68] Reflectivity [105] F. Kalarasse , B.Bennecer . Science Direct 50(2011)1806-1810
- [69] Using WLO and WTO and ϵ_{∞} of Vladimirov [65] F. Kalarasse , B.Bennecer . Science Direct 50(2011)1806-1810
- [70] S.T.Pantelides, phys.Rev.Lett.35(1975)250
- [71] H.Khachai, R.Khenata, A. Bouhemadou, A .Hadou ,A.H.Reshak , B.Amrani , D.Reched, B.Soudini,J.Phy.Condens.Matter21(2009)095404
- [72] A.Montaner, M ,Galtier,C.Benoit,H.Bill,Phys.Status Solidi (a)52 (1979)597
- [73] Premlata Panti,Bipul Rakshit&Sankar P Sanyal Indian Journal of Pure &Applied Physics Vol .47, Novembre 2009 ,pp804-807
- [74] H.Khachai,R.Khenata,A.Bouhemadou, Ali .H.Reshak,A.Haddou,M.Rabah,B.Soudini Solid State Communications 147(2008)178-182
- [75] A.Vegas,A.Grezechnik, K.Syassen,I?Loa,M.Hanfland and M,Jansen Acta Cryst. (2001). B57, 151-156
- [76] Roman Demchyna, Stefano Leoni, Helge Rosner and Ulrich Schwarz Z.Kristallogr. 221 (2006) 420-434