

17540-052

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



Mémoire

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

Option : Physique de la matière condensée

Courbes de dispersion des phonons et densité d'états

Présenté par :

Kouarta Hemza

Sous la Direction de :

Dr. Zanat Kamel

Juin 2011



Remerciements

J'exprime mes remerciements et ma gratitude à mon encadreur **Dr. KAMEL ZANAT**

Pour l'opportunité qu'il m'a offert de travailler sous sa supervision, son suivi permanent, ses précieux conseils dont j'ai bénéficié durant le déroulement de ce mémoire et ses grandes compétences que soit pédagogique ou scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Pr. AHMED. BOUFELFEL** de l'université de Guelma pour m'avoir accueillie dans le Laboratoire de Physique à Guelma (LPG).

J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury :

A monsieur **Pr. BADIS. BENNECER**, de l'université de Guelma, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

A monsieur **Dr. F. KALLARASSE**, Maître de conférence de l'université de Guelma et Madame **S. SHITIBI**, Maître de conférence de l'université de Guelma qui ont accepté de juger mon travail.

Je remercie chaleureusement :

A Madame **S. DJEROUD** Maître de conférence à l'Université de Guelma pour l'honneur qu'il ma fait d'être invitée.

Je remercie tous mes collègues à l'Université de Guelma et tous mes amis pour leurs conseils et leur aide tout au long de la réalisation de ce travail.

Enfin, tous mes respects à mes parents, un grand sourire à mes frères et ma sœur et un grand merci à toute ma famille.

Mr. H. KOVARTIA



Je dédie ce mémoire

À mes très chers parents

À mes frères et ma sœur

*À tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la réalisation
de ce mémoire*

Sommaire :

Chapitre 01 : Structure Cristalline

1.1. Introduction	1
1.2. Structure Cristalline.....	1
1.2.1. Réseau de Bravais	2
1.2.2. Exemple de structures cristallines souvent rencontrées.....	4
1.3. Réseau Réciproque.....	8
1.4. Les zones de Brillouin.....	9
1.4.1 Première Zone de Brillouin	9

Chapitre 2 : Introduction à la dispersion de phonon

2.1. Introduction.....	12
2.2. Chaîne atomique linéaire	12
2.2.1 Courbes de dispersion	12
2.2.2. Interaction avec le plus proche voisin	14
2.2.3. Densité d'état	15
2.2.4. Prolongation à toutes les forces de proche voisin.....	17
2.2.5. Plus d'un atome par maille élémentaire	17
2.3. Matrice dynamique à trois dimensions.....	23
2.3.1. Les Mode de Fréquences.....	24
2.3.2. Matrice dynamique pour la structure BCC.....	27
2.3.3. Plus d'un atome par maille CsCl.....	31
2.4. Densité D'états.....	32
Référence.....	33

Chapitre 03 : La Méthode du petit déplacement

3.1. Introduction.....	34
3.2. Approche Théorique des Phonons Dans Un réseau Cristallin	34
3.3. Calcul des fréquences des phonons.....	36
3.4. La matrice de la constante de force.....	38
3.4.1. Calcul de la matrice de la constante de force.....	38
3.4.2. Invariance par translation.....	41
Référence	43

Chapitre 04 : Résultats et discussions

4.1. Détails de calcul	44
4.2. Calcul des forces avec FP-LMTO.....	44
4.2.1. Initialisation de calcul	44
4.2.2 Optimisation de paramètre de réseau	45
4.2.3 Construction de la Super-cellule et Calcul des Forces	45
4.3. Dispersions des Phonons	48
4.3.1. Les phonons de l'Al	48
4.3.2. Les phonons du MgO.....	49
4.4. Propriétés Thermodynamiques.....	51
4.5. Conclusion.....	55
Référence	56

Chapitre 01 : *Structure Cristalline*

1.1. Introduction :

La physique de solide est l'étude des propriétés fondamentales des matériaux solides cristallines ,ou amorphes en partant autant que possible des propriétés à l'échelle atomique (fonction d'onde électronique) pour remonter aux propriétés à l'échelles macroscopique. Tout l'art de physicien du solide est de mettre en relation des propriétés macroscopiques parfois très banales (ou très utiles) avec le phénomène à l'origine de celle-ci, phénomène qui souvent n'est pas prépondérant à l'échelle atomique.

Dans un solide, les atomes sont situés à quelques angströms les uns des autres et sont liés suffisamment fortement pour résister à la contrainte.

1.2. Structure Cristalline :

Lorsque les atomes sont liés les uns aux autres par les liaisons chimiques, on observe qu'ils ont des distances à l'équilibre bien définies déterminée par la condition que leur énergie totale soit minime. Dans un solide ce minimum est atteint lorsque tous les atomes sont dans un environnement identique, ce qui conduit à l'arrangement périodique tridimensionnelle, c.-à-d : à un état cristallin.

L'existence de la périodicité simplifiée considérablement la description théorique d'un solide. Bien qu'un solide réel ne possède jamais une périodicité parfaite, on fait l'hypothèse de la périodicité et on traite les défauts comme une perturbation du solide parfait .L'opposé de l'état cristallin est l'état amorphe .C'est un état dans lequel l'ordre à longue distance ont perdu, mais dans lequel subsiste un ordre à courte distance. L'étude de l'états amorphe est très important ,c'est un domaine de recherche très actif, cependant la description des amorphes est difficile à cause du manque de périodicité .Les études montrent cependant que plusieurs propriétés des solides cristallins se retrouvent dans les amorphe ,ce qui indique que de nombreuse propriétés ,électroniques en particulier, sont déterminées par l'ordre à courte

distance .Nous n'en parlons pas ici ,et donc cette petite état cristallin avec sa périodicité, même s'il est courte, qui donne ces propriétés.

On peut donner une définition simple à **un cristal** : comme un réseau périodique tridimensionnel d'atomes, pour être très précis dans la théorie (modèle théorique), **le cristal idéal** : peut être construit par une répétition régulière, dans tout l'espace, d'unités structurales identiques. Le réseau qui représente la géométrie de la structure périodique sous-jacente, et qui spécifié l'ordre de périodicité est appelé : '**Réseau Direct**' ou '**Réseau de Bravais**'.

1.2.1. Réseau de Bravais :

est un ensemble infini de points discrets avec un arrangement et une orientation identique dans l'espace ,et ou lui associe un vecteur position ' R ' de la forme : $R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$, où a_1, a_2, a_3 :sont 3 vecteurs unitaires non situé dans le même plan de l'espace et n_1, n_2, n_3 :sont des entiers (positifs ou négatifs) . Il faut marquer qu'il y'a plusieurs choix possibles de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais donné.

Les points d'un réseau de Bravais qui sont le plus près d'un point donné sont appelé : **Plus Proche Voisins** (P.P.V). Ce nombre est une propriété du réseau et est appelé : nombre de coordination du réseau. Les vecteurs a_i sont dits **vecteurs primitifs**, nous utilisons souvent les vecteurs de translation primitifs a_i pour définir les axes cristallins.

La structure cristalline n'est formée que lorsque l'on attache la même base d'atomes à chaque nœud du réseau.

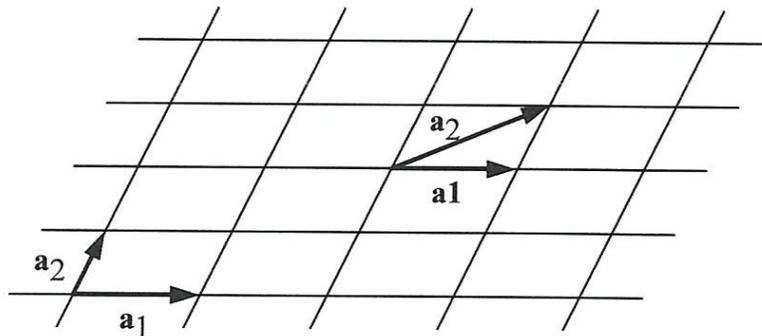


Figure. 1.1 : Réseau de Bravais à deux dimensions. Deux choix possibles de vecteurs primitifs sont indiqués.

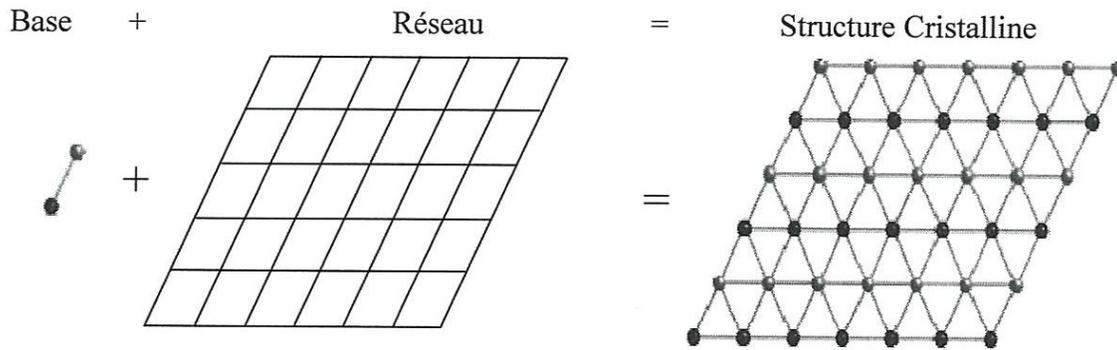


Figure 1.2 : Construction d'une structure cristalline à partir d'un Réseau de Bravais à deux dimensions plus une base contenant deux ions différentes.

Une Maille (cellule) primitif : est une maille de volume minimale qui, lorsqu'il est traduit par tous les vecteurs R d'un réseau de Bravais, remplit exactement l'espace sans recouvrement. Il est souvent important de travailler avec des mailles qui possèdent la symétrie complète de leur réseau de Bravais, ces mailles sont appelées **des mailles conventionnelles**, différent du primitifs avec un volume très grande pour posséder la symétrie requise. Mais on peut toujours choisir une maille primitive possédant la symétrie complète du réseau de Bravais. Le choix de loin le plus commun est celui de 'la maille de Wigner-Seitz'.
Maille primitive de Wigner-Seitz : autour d'un point du réseau est la région de l'espace qui est plus proche de ce point que de n'importe quel autre point du réseau. La cellule de Wigner Seitz est une cellule primitive, elle possède de plus la symétrie du réseau de Bravais. Dans le cas simple cette maille est contenue un seul atome.

L'étude analytique des structures périodiques, nous obligeons à introduire d'autres notions pour faciliter l'étude malgré la connaissance des symétries d'un solide, il reste difficile à cause des défauts (comme on a déjà dit dans l'introduction, il n'existe pas un cristal parfaitement périodique).

1.2.2. Exemple de structures cristallines souvent rencontrées :

La structure f.c.c. :

La structure cubique face centrée (f.c.c. = face centered cubic) appartient à l'une des 14 classes de symétrie des réseaux de Bravais. Chaque atome de la structure est entouré de 12 plus proches voisins.

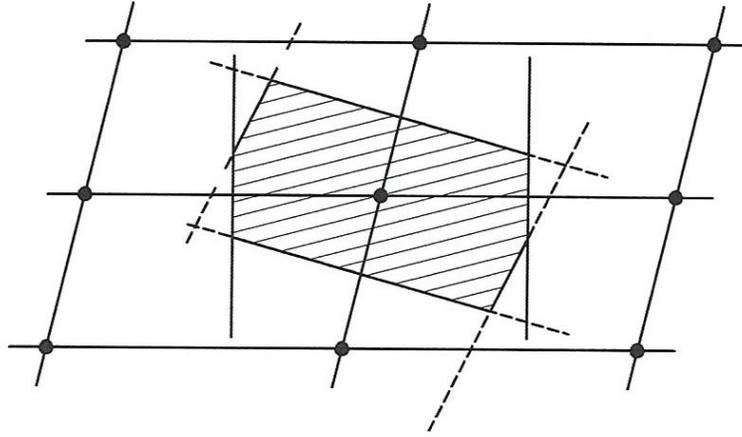


Figure 1.3 : Cellule de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais à deux dimensions.

Le nombre de plus proches voisins dans un réseau est ce que l'on note le nombre de coordination. Le nombre de coordination 12 correspond à l'empilement le plus compact de sphères. Dans un plan le nombre de sphères plus proches voisines est de 6, il y en a encore 3 dans chacun des plans situés au-dessus et dessous. Les plans compacts de la structure f.c.c. sont représentés dans la figure 1.4.(b), ce sont des plans [111]. Ils correspondent aux plans A, B et C obtenus en empilant des sphères, voir figure 1.4.(c). Il faut remarquer que chaque plan compact a deux types de sites où l'on peut placer une sphère, voir figure 1.4.(c). La structure f.c.c. est obtenue en plaçant une couche de sphères sur l'un des sites possibles et la couche suivante sur l'autre site, on parle d'empilement ABC. Les métaux Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al cristallisent dans la structure f.c.c.

La figure 1.5 indique quels sont les vecteurs primitifs du réseau f.c.c, le volume de la cellule primitive est égal à $a^3/4$.

$$a_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

$$a_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

La cellule de Wigner-Seitz du réseau f.c.c est donnée dans la Figure 1.6.

Il faut remarquer que le cube entourant la cellule n'est pas le cube conventionnel de la Fig. 1.5, mais un cube dans lequel les points du réseau sont au centre du cube et au milieu des 12 arêtes. Chacune des 12 faces est perpendiculaire à la ligne joignant le point central à un point au milieu d'une arête.

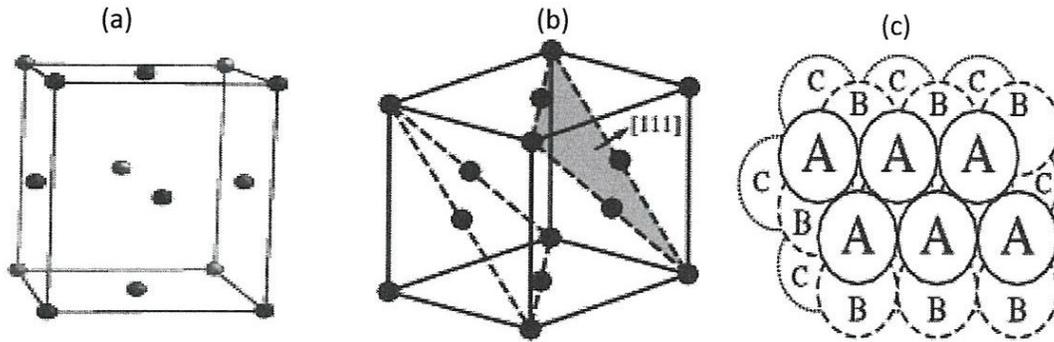


Figure 1.4 : (a)-structure *f.c.c* à 3D.(b)-la structure *f.c.c*,les plans compacts sont indiqués par les lignes en traits.(c)-les couches compactes de la structure *f.c.c*. avec l'empilement des sphères dans la déquence ABC.

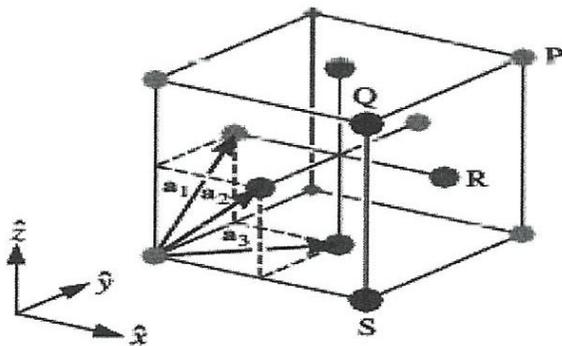


Figure 1.5 : Vecteurs primitifs du réseau *f.c.c*. le volume de la cellule primitive est égal au quart du volume a^3 de la cellule conventionnelle.

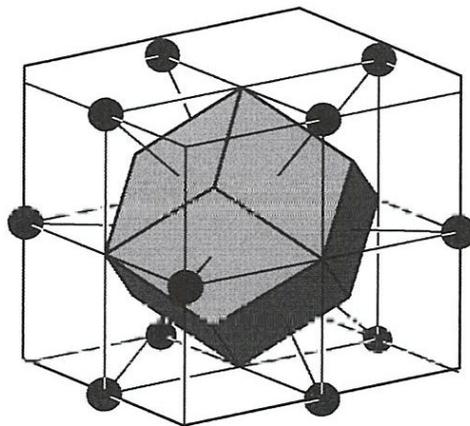


Figure 1.6 : Cellule de Wigner-Seitz du réseau de Bravais cubique face centrée (*f.c.c*).

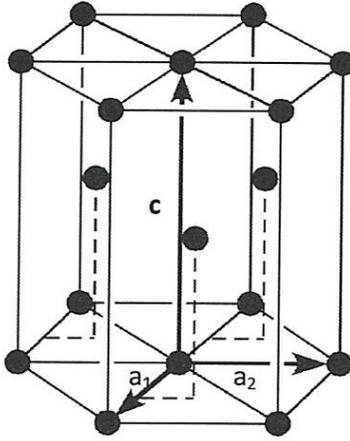


Figure 1.7 : Structure hexagonale compacte. Les vecteurs primitifs sont indiqués, a_1 et a_2 de longueur 'a' formant un angle de 120° , l'axe c dans le sens de 'a' est perpendiculaire au plan formé par a_1 et a_2 . Les atomes de la base sont indiqués, un atome est à l'origine, l'autre atome est à la position $r = \frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + \frac{1}{2}a_3$. Pour la structure hcp idéale $c = 1.633a$.

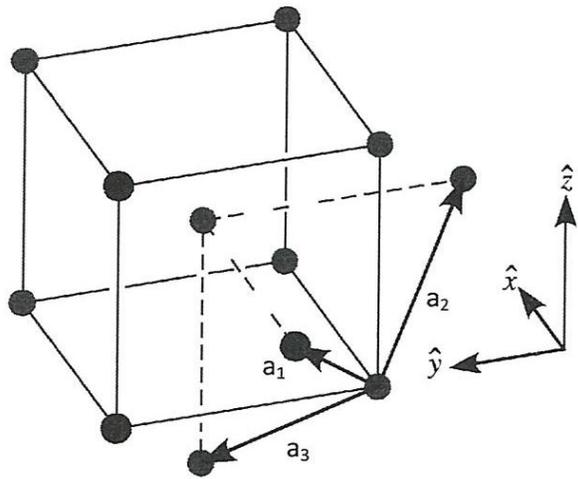
La structure h.c.p. :

La structure hexagonale compacte (hcp = hexagonal closed packed) s'obtient lorsque les plans compacts sont empilés dans la séquence ABAB... Elle ne correspond pas à un réseau de Bravais, à la cellule primitive hexagonale (voir figure 1.7) il faut ajouter une base formée de deux atomes. La structure h.c.p. est donnée par deux réseaux de Bravais hexagonales simples, intercalés et déplacés de $\frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + \frac{1}{2}a_3$, l'un par rapport à l'autre, figure 1.7.

Comme pour la structure f.c.c., le nombre de coordination est 12. Les métaux importants qui cristallisent dans cette structure sont Zn, Cd, Be, Ti, Co Mg, Ru, Os et le graphite.

La structure b.c.c :

La structure cubique centrée (bcc = body centred cubic) a un nombre de coordination égal à 8, de ce point de vue elle apparaît moins favorable pour les métaux dont les liaisons sont non directionnelles, que la structure f.c.c. dont le nombre de coordination est 12. Cependant il ne faut pas négliger l'effet des seconds plus proches voisins, qui ne sont pas beaucoup plus éloignés que les proches voisins pour la structure b.c.c. ($a\sqrt{3}/2$ et a). Un ensemble "symétrique" de vecteurs de translations primitifs est donné dans la figure 1.8.



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Figure 1.8 : Structure cubique centrée. Un ensemble "symétrique" de vecteurs primitifs est indiqué. Le volume de la cellule primitive est égal à la moitié du volume de la cellule conventionnelle.

La cellule de Wigner-Seitz du réseau b.c.c. est donnée dans la figure 1.9, c'est un octaèdre tronqué. Le cube entourant la cellule de Wigner-Seitz est un cube conventionnel. Les faces hexagonales sont perpendiculaires au milieu de la ligne joignant le point central aux sommets du cube. Les faces carrées sont perpendiculaires à une ligne joignant du cube à chacun des centres des 6 cubes voisins.

La structure diamant :

Dans la structure diamant chaque atome est entouré de 4 plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures f.c.c. déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale.

La position de l'origine de la seconde structure f.c.c. par rapport à l'origine de la première est $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ - voir Fig.1.10. Le diamant cristallise dans cette structure, mais aussi le Si, Ge, α -Sn.

1.3. Réseau Réciproque :

Diverses voies nous y conduisent, comme la théorie de la diffraction cristalline, l'étude abstraite des fonctions possédant la périodicité d'un réseau de Bravais (réseau direct), pour connaître sa symétrie et la comparer avec le réseau de Bravais.

Par définition le Réseau Réciproque est l'ensemble de tous les vecteurs d'onde "K" donnant une onde plane de périodicité égale à celle d'un réseau de Bravais donné est appelé réseau de Bravais réciproque Analytiquement : $e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rightarrow e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$

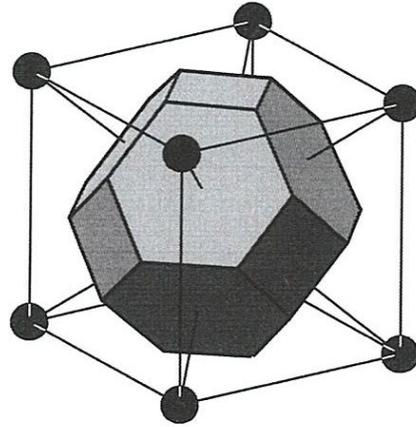


Figure 1.9 : Cellule de Wigner-Seitz d'un réseau cubique centré.

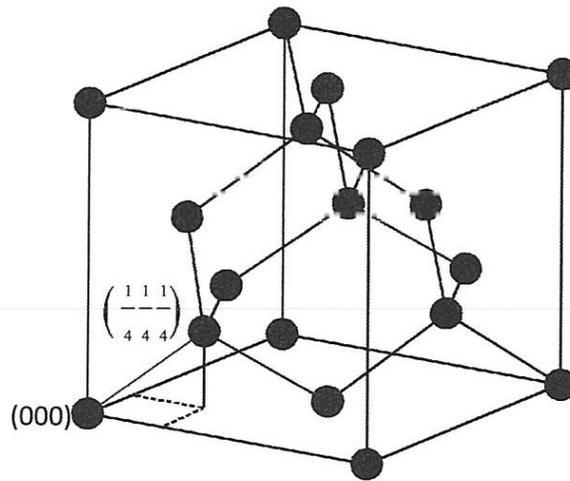


Figure 1.10 : La structure diamant. Cette structure est typique des éléments de la colonne IV du tableau périodique, mais aussi des composés III-V dans lesquels les sites $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ sont occupés par différents types d'atomes. On parle dans ce cas de **structure Zinc blende** (ZnS structure).

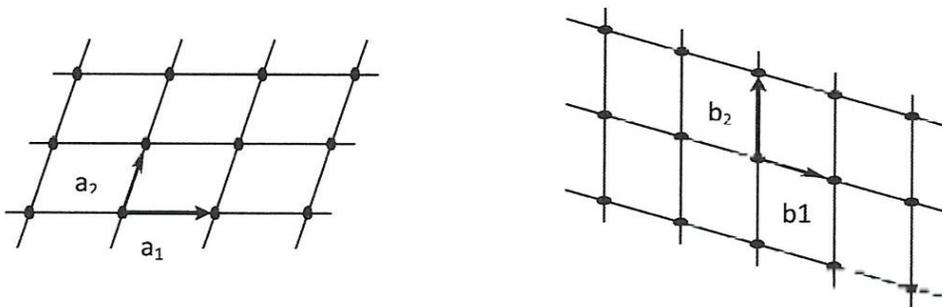


Figure 1.11 : a) Réseau direct oblique à 2 dimensions et b) son réseau réciproque. Les vecteurs b_1 et b_2 sont respectivement perpendiculaires à a_2 et a_1 . Leur longueur (cm^{-1}) est telle que $a_1 \cdot b_1 = a_2 \cdot b_2 = 2\pi$.

\vec{K} vecteur du réseau réciproque, \vec{R} vecteur du réseau direct

Noté que : un tel ensemble de \vec{K} n'est appelé réseau réciproque que si l'ensemble des vecteurs \vec{R} est un réseau de Bravais.

Comme l'ensemble des vecteurs du réseau de Bravais forment un espace vectoriel par rapport à l'addition et à la soustraction, donc le réseau réciproque lui-même est un réseau de Bravais, on peut construire son réseau réciproque. Il se trouve que celui-ci n'est autre que le réseau direct original. On peut montrer que les propriétés de symétrie du réseau réciproque sont les mêmes que celles du réseau direct. Le réseau réciproque appartient au même groupe ponctuel que le réseau de Bravais.

A titre d'exemple nous donnons dans la figure 1.11 les vecteurs de base du réseau réciproque dans le cas d'un réseau de Bravais oblique à deux dimensions.

1.4. Les zones de Brillouin :

La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie joue un rôle essentiel.

1.4.1 Première Zone de Brillouin : Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque, avec les mêmes propriétés que le réseau de Bravais.

La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine, elle constitue l'une des bases essentielles à l'analyse de la structure des bandes des énergies électroniques.

Remarque : cette saute du pratique (Réseau direct) aux théorique (Réseau réciproque), fait juste pour simplifier les calculs et résoudre le problème analytiquement, mais à la fin on revient toujours à la base originale, c.-à-d. aux cas réel de trouver les propriétés des matériaux que nous voulons étudier, on peut dire que c'est un pont qui nous créons pour comprendre les astuces en physique.

La 1^{ère} zone de Brillouin d'un cristal f.c.c. a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz d'un cristal h.c.c., en effet le réseau réciproque d'un cristal f.c.c. est h.c.c. Nous la donnons dans la figure 1.13, où nous avons aussi noté les points de haute symétrie par les lettres Γ , L, X, etc.

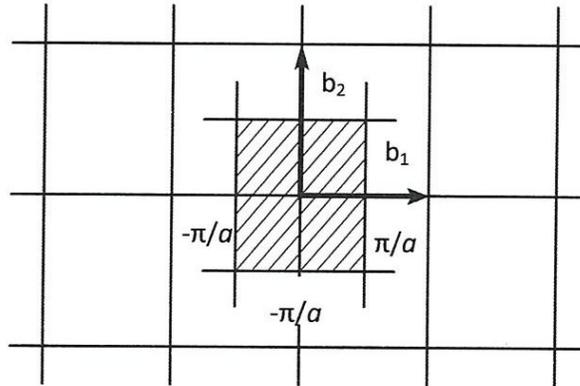
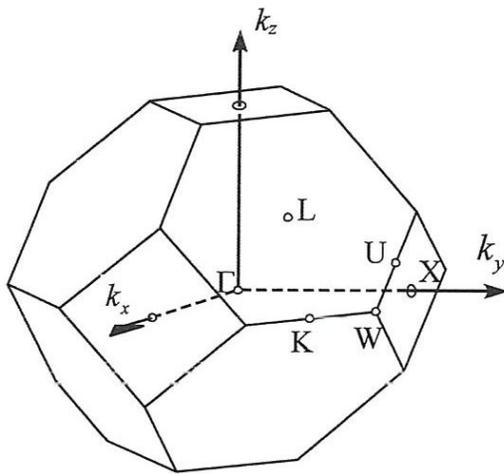


Figure 1.12 : 1^{ère} zone de Brillouin d'un réseau direct carré bidimensionnel. b_1, b_2 : les vecteurs primitifs du réseau réciproque.



$$b_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$b_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$b_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Figure.1.13 : La 1^{ère} zone de Brillouin d'une structure f.c.c. Le réseau réciproque d'un cristal f.c.c. est b.c.c.

Référence :

- [1]. Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley&Sons, 1996.
- [2]. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Physique des solides, EDP Sciences, 2002.

Chapitre 02 :

Introduction à la dispersion de phonon

2.1. Introduction :

La perturbation de position des atomes obtient transmise de la façon comme si les atomes ont été reliés entre eux par des ressorts sans masse. Prenant n'importe quelles paires d'atomes, nous pouvons augmenter leur potentiel d'accouplement en termes de série de Taylor autour de leurs positions d'équilibre atomique. Pour des petits déplacements, beaucoup plus petit que le paramètre de réseau, la seule limite importante dans le potentiel d'accouplement de paires est la limite quadratique, et les limites évoluées sont négligeable sauf si le déplacement atomique devient très grande. La petite oscillation est harmonique et la grande oscillation est anharmonique. Dans ce travail, nous nous concernerons seulement par la vibration harmonique de réseau.

2.2. Chaîne atomique linéaire:

La figure 1 montre que la force « F_s » exercé sur la $s^{\text{ème}}$ atome par le $(s+1)^{\text{ème}}$ atome est toujours proportionnel à leurs déplacements atomique relative $q_{s+1}-q_s$. la force total exercé sur la $s^{\text{ème}}$ par la $s\pm 1$, $s\pm 2$, et jusqu'à la $s\pm n$ atomes est la somme des forces entre tous les paires individuels.

2.2.1 Courbes de dispersion :

Avant de discuter les courbes de dispersion en détail, il vaut bien de préciser que le calcul de la chaleur spécifique, par exemple, exige un traitement de mécanique quantique, les courbes de dispersion de phonon peut être calculé à partir d'un traitement purement classique. Plusieurs des dispositifs saillants les vibrations de réseau peuvent clairement être illustrées par considération d'une chaîne atomique linéaire, suivant les indications de figure 2.2.

On suppose qu'il a interaction entre chaque paire d'atomes dans la chaîne (c.-à-d. : l'interaction entre plus proche voisins).

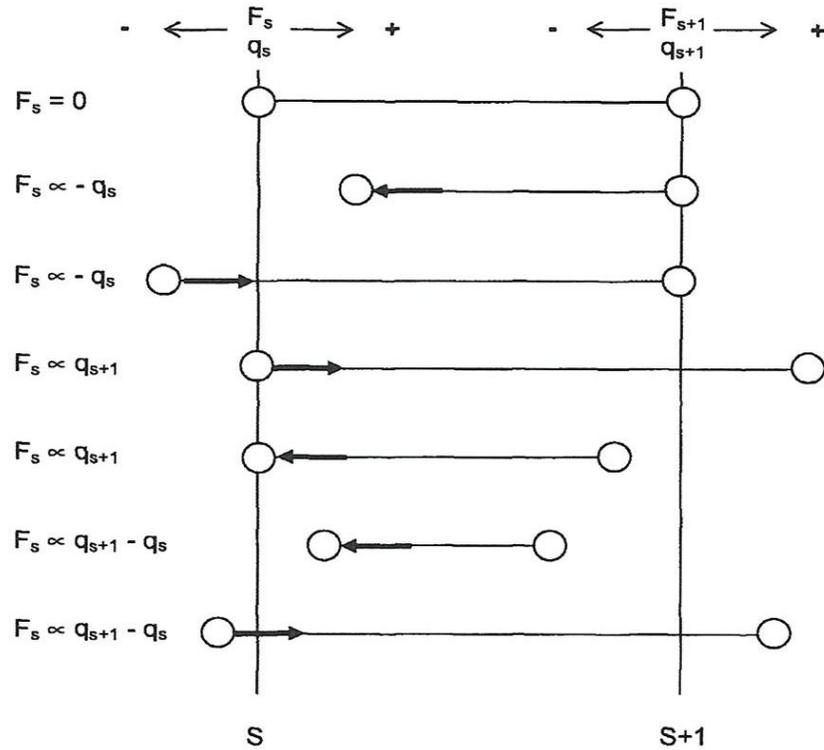


Figure 2.1 : les différents déplacements relatifs des atomes autour de leurs positions d'équilibre

On connut que les forces sont obéit à les lois de Hook: le déplacement relatif des atomes est linéaire (l'approximation harmonique), donc on peut définir les constants des forces « γ_l » si le déplacement de atome l est « u_l », et la force de l'atome d'origine due à un déplacement « u_l » est :

$$F_0 = +\gamma_l(u_l - u_0) \quad (1)$$

La somation sur tout les atomes ($l + ve$ et $- ve$), l'équation de mouvement de l'atome à l'origine est :

$$m \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} = \sum_{l \neq 0} \gamma_l (u_l - u_0) \quad (2)$$

Si on cherche de la solution pour « u_0 » de la forme d'une onde de fréquence « ω » et de vecteur d'onde k ($2\pi/\lambda$) selon la direction de « x », elle a la forme général :

$$u(x) = A e^{i(\omega t - kx)} \quad (3)$$

Cependant, on considère que les déplacements se faites dans le site actuel de l'atome, et si on prend la distance interatomique est « a » :

$$u(x) = A e^{i(\omega t - kla)}$$

donne:

$$-m\omega^2 A e^{-i\omega t} = \sum_{l \neq 0} \gamma_l A \{ e^{i(\omega t - kla)} - e^{-i\omega t} \} \quad (4)$$

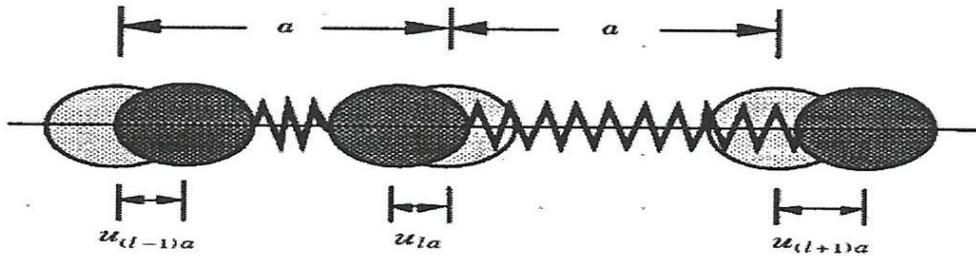


Figure 2.2 : chaîne atomique linéaire ayant des masses atomiques identiques.

et par la symétrie : $\gamma_l = \gamma_{-l}$, on peut écrire aussi après annulation, l'équation :

$$m\omega^2 = \sum_{l>0} 2\gamma_l(1 - \cos kla) \quad (5)$$

2.2.2. Interaction avec le plus proche voisin :

L'exemple le plus simple est de considéré l'interaction avec le plus proche voisin, c.-à-d. : l'interaction avec un seul atome voisin ($\gamma_1 = \gamma$, $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = \dots = 0$),

L'équation (5) donne :

$$\omega^2(k) = \frac{2\gamma}{m}(1 - \cos ka), \text{ ou } \omega(k) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| \quad (6)$$

Discussion de courbe obtenue :

Les valeurs sont obtenues dans l'intervalle $\left[0, \frac{\pi}{a}\right]$ c à d: le demi du 1^{er} zone de Brillouin car par symétrie le 2^{ème} moitié de la zone de Brillouin est la même.

Notre fonction est sinusoïdale donc, il répète avec le période T, mais on a seulement des valeurs positifs, et avec une valeur maximum de $\omega = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$

- La signification physique de la périodicité, à partir du mouvement relatif de deux atomes successive :

$$\frac{u_1}{u_0} = \frac{Ae^{i(\omega t - ka)}}{Ae^{i\omega t}} = Ae^{-ika}$$

Notre demi zone de Brillouin contient tout les valeurs possibles de $\frac{u_1}{u_0}$ et les valeurs négatives seront obtenus avec symétrie dans le demi zone $\left[-\frac{\pi}{a}, 0\right]$.

- Les solutions de la forme (3) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \frac{\omega}{k}$, et une vitesse de groupe $v = \frac{\partial \omega}{\partial k}$.

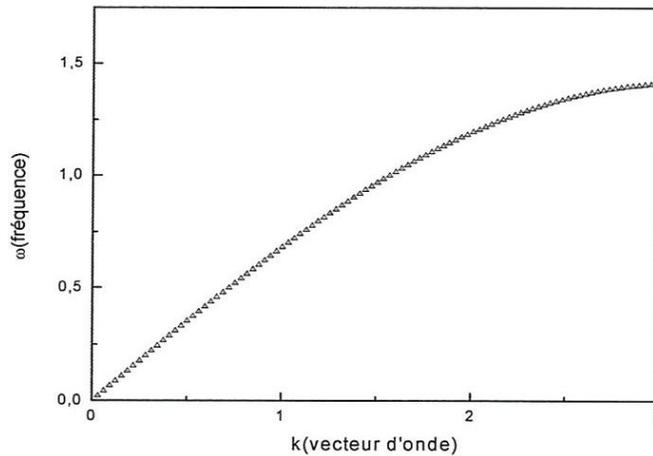


Figure 2.3 : *graphe de la fréquence ω en fonction de vecteur d'onde k (courbe de dispersion de phonon) pour un chaîne atomique linéaire avec l'interaction du plus proche voisin seulement.*

- Lorsque k est petit devant $\frac{\pi}{a}$ (c-à-d, lorsque la longueur d'onde est grande par rapport

à la distance entre particules), ω est linéaire en k :
$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma}{m}} a|k|$$

C'est le type de comportement auquel on habitué dans le cas des ondes lumineuses et des ondes sonores ordinaires. Si ω est linéaire en k , alors la vitesse de groupe est la même que la vitesse de phase, et les deux sont indépendantes de la fréquence. L'une des caractéristiques des ondes dans un milieu discret, est le fait que la linéaire cesse d'être valable pour des longueurs d'onde suffisamment courtes pour être comparables avec l'espacement entre particules. Dans le cas présent, ω décroît au-dessous de ck lorsque k augmente, et la courbe de dispersion devient en fait plate (autrement dit, la vitesse de groupe s'annule) lorsque k atteint $\pm \frac{\pi}{a}$.

2.2.3. Densité d'état :

Le traitement ci-dessus suppose que toutes les valeurs de k sont possibles. Cependant, physiquement la chaîne doit être liée, de sorte que nous devons appliquer les conditions aux limites appropriés. Le choix particulier de la condition à la limite affecte seulement les détails fins de la densité des états, et il est suffisant pour considérer l'état de frontière le plus utilisé, qui est pour que la solution soit périodique au-dessus d'un nombre très grand d'espacements de réseau, N . Ainsi $u_l = u_{l+N}$, c.-à-d. :

$$e^{-i(kla)} = e^{-ik(l+N)a} \quad \text{ou} \quad e^{-ikNa} = 1 \quad (7)$$

Par conséquent, $kNa = 2n\pi$, où 'n' est n'importe quel nombre entier, ou :

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{aN}, \pm \frac{2\pi \cdot 2}{a \cdot N}, \dots, \pm \frac{2\pi \cdot \frac{1}{2}N}{a \cdot N}, \quad (8)$$

i.e. il y a « N » valeurs possibles approximativement de k , également distribuées dans tout l'espace k , avec un intervalle $\frac{2\pi}{Na}$. Ainsi la densité des états dans l'espace de k , $W(k)$ - c.-à-d., le nombre de modes de vibration possibles par intervalle unitaire dans « k » est une constante donnée par $2\pi \frac{W(k)}{Na} = 1$ ou $W(k) = \frac{Na}{2\pi}$, est la densité des états en fonction de la fréquence $D(\omega)$. Maintenant le nombre d'états dans un petit intervalle de fréquence $d\omega$ sera :

$$D(\omega)d\omega = W(k)dk = W(k) \left(\frac{dk}{d\omega} \right) d\omega \quad (9)$$

Par conséquent :
$$D(\omega) = \frac{W(k)}{d\omega/dk} \quad (10)$$

Pour la chaîne linéaire unidimensionnelle avec des interactions de proche-voisin, il est facile de prouver que l'équation (10) devient :

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi(\omega_0^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{4\gamma}{m}} \quad (11)$$

Le facteur 2 surgit parce que le « ω » est toujours positif, ainsi les régions négatives et positives du k -espace toutes les deux contribuent dans la gamme ω .

2.2.4. Prolongation à toutes les forces de proche voisin :

Si nous abandonnons l'hypothèse que seuls les plus proches voisins interagissent, la forme simple de courbe de dispersion montrée dans la figure 3 est un résultat de supposer que les forces sont de proche-voisin seulement. La prolongation d'autres voisins est tout à fait simple dans une dimension. Par exemple, si $\gamma_1 \neq 0$ et $\gamma_2 \neq 0$, l'équation (5) donne :

$$\omega^2 = \frac{2}{m}(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_1 \cos ka - \gamma_2 \cos 2ka) \quad (12)$$

Discussions :

La courbe obtenue cette fois est bien différent de la figure 3 dans un intervalle de k , très peu de changements se produisent dans les 1^{er} résultats. La dépendance fonctionnelle de ω avec k devient plus complexe, mais on trouve toujours N modes normaux de la forme (3) pour les N valeurs de k permises. De plus, la pulsation $\omega(k)$ reste linéaire en k pour k petit devant $\frac{\pi}{a}$, on satisfait à $\frac{\partial \omega}{\partial k} = 0$ en $k = \pm \frac{\pi}{a}$.

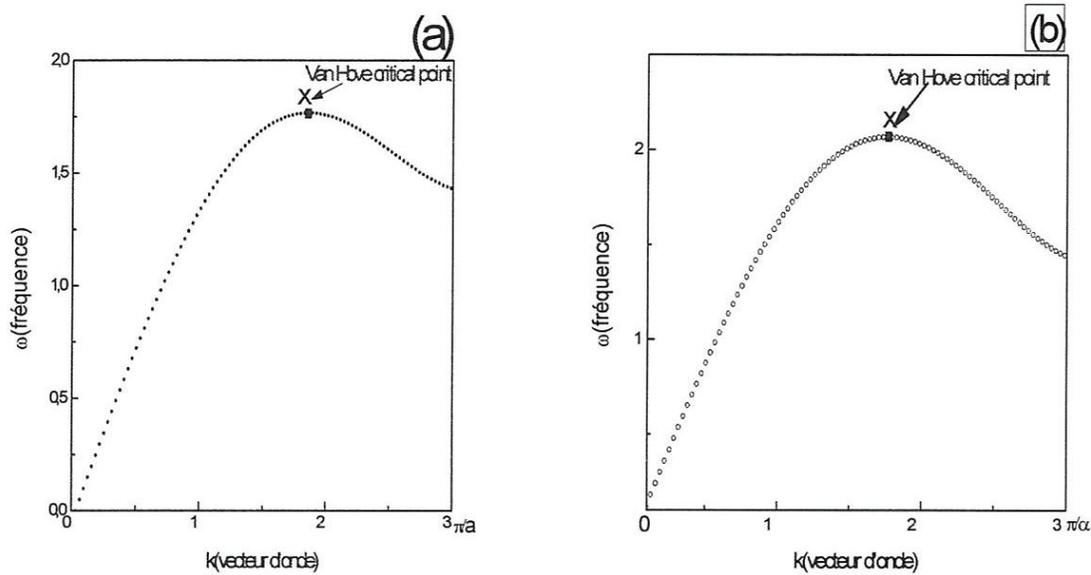


Figure 2.5 : courbe de dispersion de phonon (dans le 1^{er} zone de Brillouin, $k > 0$) pour une chaîne linéaire atomique, si on prend en considération des interactions du 1^{er} et 2^{ème} proche voisin. (a) les constantes des forces sont égales $\gamma_1 = \gamma_2$, (b) les constantes des forces sont différents $\gamma_1 \neq \gamma_2$.

De plus, la courbe est diminuée à partir d'un point que l'on appelle « x : la singularité de Van Hove » et c'est le max pour ω dans ce point $\omega = x$ (ce point est une singularité qui demande un traitement spécial), si on continue de considérer les autres interactions jusqu'à n^{ème} plus proche voisins, on arrive à une vitesse de groupe nulle comme nous avons dit $v = \frac{\partial \omega}{\partial k} = 0$ dans les extrémités de la zone de Brillouin : $k = \frac{\pi}{a}$.

2.2.5. Plus d'un atome par maille élémentaire :

La complication considérable se produit quand les atomes dans la chaîne ne sont pas tous équivalents. Les variations peuvent se produire dans les masses, les constantes de force, et l'espacement atomique. Cependant, les dispositifs essentiels peuvent être illustrés si nous supposons la même séparation atomique, une simple constante de force de proche-voisin γ , mais avec différentes masses atomiques, suivant les indications du figure 2.6.

L'espacement b du réseau est maintenant la distance entre les ? atomes du même type (c-à-d. $b = 2a$), puisque la maille élémentaire contient maintenant deux atomes. Ainsi nous avons deux équations du mouvement, pour les deux types d'atome (notons que l'indice de u marque la position de l'atome, tandis que l'indice de m et le nombre entre les parenthèses marquent les espèces d'atome) :

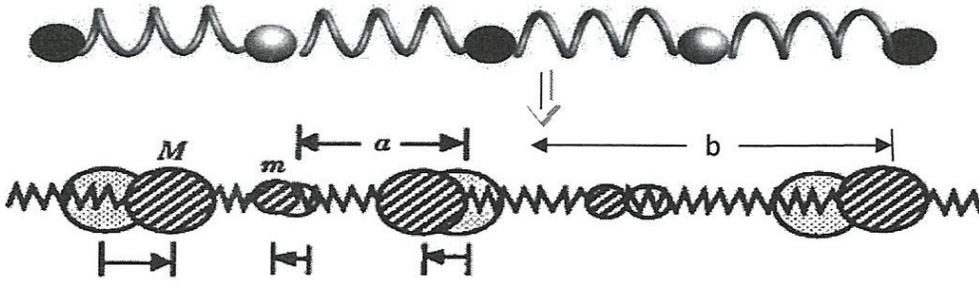


Figure 2.6 : Chaîne atomique linéaire de deux espèces, ayant les différentes masses mais des constantes identiques d'espacement et de force. Bien que la distance soit à part toujours la maille élémentaire d'unité entre m_1 et m_1 ou m_2 et m_2 « $b=2a$ », a : la distance entre m_1 et m_2 .

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_0(1) &= \gamma[u_0(2) - u_0(1)] + \gamma[u_1(2) - u_0(1)] \\ &= \gamma[u_0(2) + u_1(2) - 2u_0(1)] \end{aligned} \quad (13)$$

$$m_2 \ddot{u}_0(2) = \gamma[u_1(1) + u_0(1) - 2u_0(2)] \quad (14)$$

Nous employons maintenant, dans les équations (13) et (14), la solution d'onde plane :

$$\begin{aligned} u_l(1) &= A e^{i(\omega t - k l b)} \\ u_l(2) &= B e^{i(\omega t - k(l + \frac{1}{2})b)} \end{aligned} \quad (15)$$

Donne:

$$\begin{aligned} m_1 \omega^2 A &= -2\gamma[A - B \cos \frac{1}{2} k b] \\ m_2 \omega^2 B &= -2\gamma[B - A \cos \frac{1}{2} k b] \end{aligned} \quad (16)$$

La condition pour que l'équation (16) avoir les solutions non triviales pour A et B est que la déterminante des coefficients de A et de B doit être nulle, c.-à-d :

$$\begin{vmatrix} 2\gamma - m_1 \omega^2 & -2\gamma \cos \frac{1}{2} k b \\ -2\gamma \cos \frac{1}{2} k b & 2\gamma - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

$$\text{Donne :} \quad \omega^2 = \gamma \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \gamma \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \frac{1}{2} k b \right]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

On peut écrire (18) sous la forme :

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \omega_0^2 \left[1 \pm \sqrt{1 - C \sin^2 \frac{1}{2} k b} \right] \quad (19)$$

avec $\omega_0^2 = 2\gamma \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$, et C est généralement appelé le coefficient de couplage, définie par :

$$C = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{4\rho}{(1+\rho)^2}, \quad \text{avec } \rho = \frac{m_1}{m_2} \quad (20)$$

Comme $m_1 \rightarrow m_2$, le cas ci-dessus devrait aller vers le cas d'un seul atome, on peut vérifier ca dans l'équation (18), mais la courbe de dispersion est très différente.

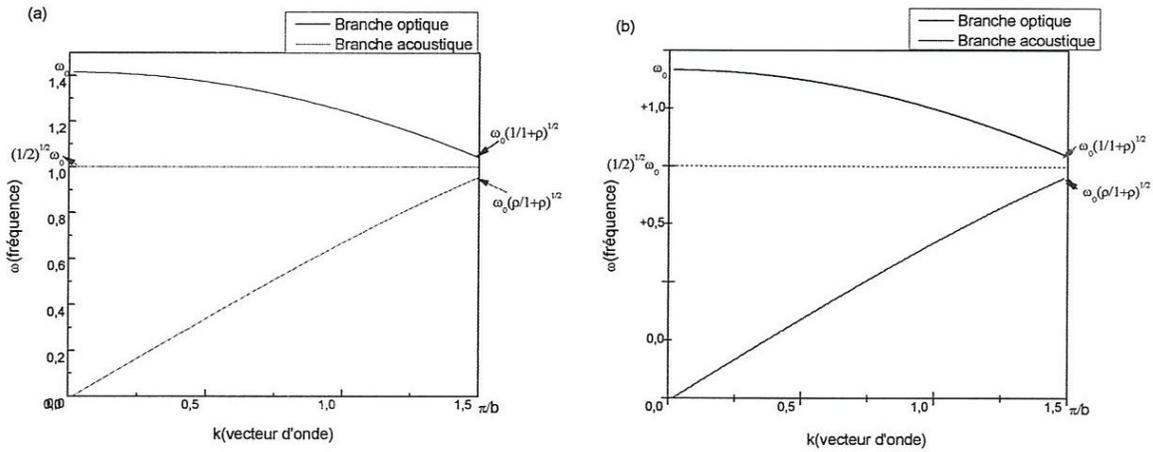


Figure 2.7 : Courbes de dispersion de phonon pour une chaîne linéaire diatomique. (a) avec différentes masses m_1, m_2 , (b) avec constantes des forces $\gamma_{1,2}$ différents, tracer d'après le codage en fortran des formules 12 et 18, respectivement, voir le texte.

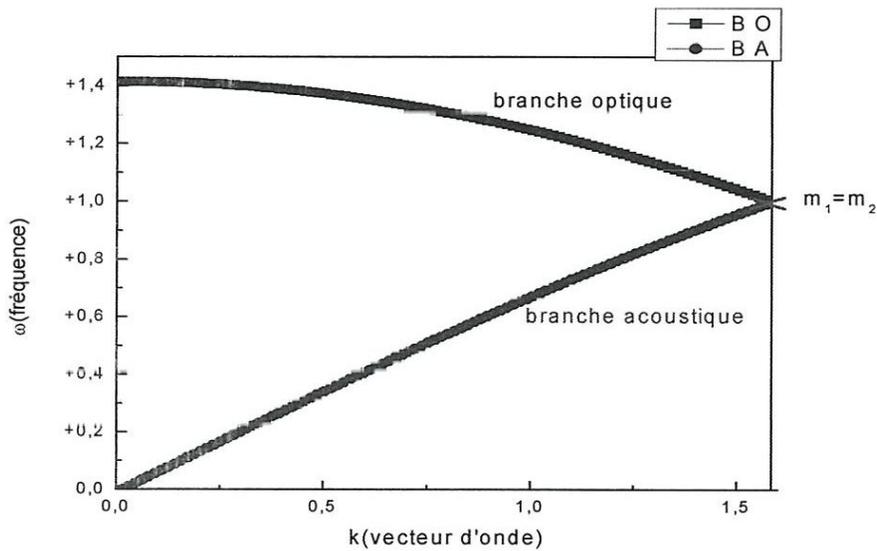


Figure 2.8 : courbe de dispersion pour le cas particulier $m_1 = m_2$ ou $\gamma_1 = \gamma_2$.

Cependant, l'anomalie est résolue si nous nous rappelons le cas $b = 2a$, et quand $m_1 \neq m_2$ (ou : $\gamma_1 \neq \gamma_2$), la zone de Brillouin est divisée en deux comme vu dans la figure 2.7.

Ainsi pour le cas de limitation $m_1 = m_2$ (ou : $\gamma_1 = \gamma_2$), la courbe supérieure a été artificiellement 'pliée en arrière' de cette partie de la zone de Brillouin où $\frac{\pi}{2a} < k \leq \frac{\pi}{a}$, suivant les indications du figure 2.8.

On conclusion, on observe que les courbes a et b dans la figure 2.7 sont les mêmes, et donc on peut discuter selon les valeurs de γ ou m . c'est la même chose qui devrait produire pour les 2 phénomènes.

Discussion :

On choisit de discuter selon les cas de différent constantes des forces γ_1 et γ_2 :

Dans cette discussion, on pose : $\gamma_1 = K$, $\gamma_2 = G$ et $m_1 = m_2 = M$

Cas 1: $k \ll \frac{\pi}{a}$

Ici, $\cos ka \approx 1 - \frac{(ka)^2}{2}$ et à l'ordre dominant en k , les racines deviennent

$$\omega = \left[2 \frac{(K+G)}{M} \right]^{1/2} - O(ka)^2 \quad (\text{Branche optique}) ; \quad (21)$$

$$\omega = \left[2 \frac{(K+G)}{M} \right]^{1/2} ka \quad (\text{Branche acoustique}) ; \quad (22)$$

La branche inférieure est la branche acoustique, elle possède la même structure que l'unique branche du cas monoatomique, voir figure 2.3. Il y a maintenant, en plus, une branche optique (branche supérieure).

Lorsque k est très petit, (21) se réduit à $A = -B$. le signe inférieur correspond au mode acoustique et décrit un mouvement dans lequel les deux ions dans la maille se déplacent en phase l'un avec l'autre, voir figure 2.9. (a). Le signe supérieur correspond au mode optique de haute fréquence et décrit un mouvement dans lequel les deux atomes dans la maille ont des phases à 180° l'une de l'autre, voir figure 2.9. (b).

Cas 2 : $k = \frac{\pi}{a}$

Maintenant, les racines sont

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad , \quad A = -B \quad (23)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}} \quad , \quad A = B \quad (24)$$

Lorsque $k = \pi/a$, les mouvements dans les mailles voisines ont un déphasage de 180° et, par conséquent, les deux solutions doivent être comme sur la figure 2.10.

Dans chaque cas, un seul ressort est allongé. Nous remarquons que, si les deux raideurs du ressort étaient les mêmes, il n'y aurait pas d'écart entre les deux fréquences en $k = \pi/a$. La raison apparaît clairement sur la figure 2.10. Aux bords de la zone de Brillouin maintenant, le mouvement change de 180° d'une maille à l'autre. Cependant, comme sur la figure 2.9, les ions à l'intérieur de chaque maille se déplacent en phase dans le mode acoustique, et de 180° hors phase dans le mode optique. Noté que si les constantes de raideurs K et G étaient identiques, le mouvement serait le même dans les deux cas, c'est pourquoi les deux branches deviennent dégénérées aux bords de la zone lorsque $K = G$.

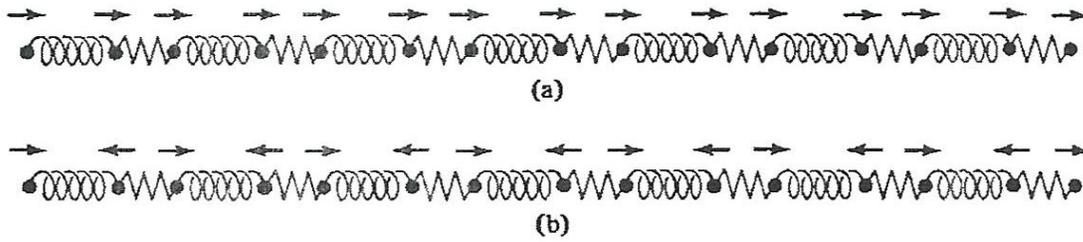


Figure 2.9 : modes de grande longueur d'onde acoustique (a) et optique (b) et dans la chaîne linéaire diatomique .La maille primitive contient les deux atomes reliés par le ressort de raideur γ_1 . Représente par une ligne en zigzag. Dans les deux cas, le mouvement de chaque maille primitive est identique, mais, dans le mode acoustique les ions à l'intérieur d'une maille se déplacent ensemble, alors que, dans le mode optique, ils se déplacent avec un déphasage de 180° .

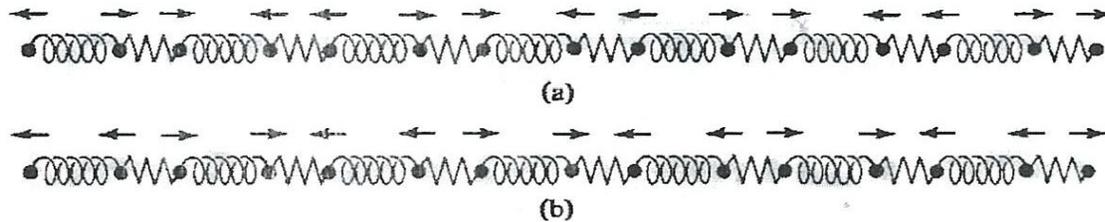


Figure 2.10 : modes acoustique (a) et optique (b) de la chaîne linéaire diatomique, lorsque $K=\pi/a$.

Cas 3 : $k \gg G$ à l'ordre dominant en G/K :

On a :

La branche optique a maintenant une fréquence indépendante de k , à l'ordre dominant en G/K , égale à la fréquence de vibration d'une seule molécule :

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}} \left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right) \right] , \quad A \approx -B \quad (25)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right) \right] , \quad A \approx B \quad (26)$$

La branche optique a maintenant une fréquence indépendante de k , à l'ordre dominant en G/K , égale à la fréquence de vibration d'une seule molécule diatomique composée de deux ions de masse M reliés par un ressort de raideur K . Compatibles avec cette image des vibrations moléculaire indépendantes dans chaque maille primitive, les mouvements atomiques à l'intérieur de chaque maille présentent un déphasage de 180° (à l'ordre dominant en G/K), quelle que soit la longueur d'onde du mode normal, puisque G/K n'est pas nul, ces vibrations moléculaire sont couplées et il en résulte un faible élargissement, de l'ordre de

G/K , des fréquences de la bande optique, lorsque k varie dans la zone de Brillouin.

Remarque : la similarité de ce cas est avec la théorie des liaisons fortes des niveaux d'énergie électronique, dans laquelle les niveaux d'énergie atomiques faiblement couplés s'élargissent en une bande étroite.

La branche acoustique (26) n'est rien d'autre (à l'ordre dominant en (G/K)) que celle d'une chaîne linéaire d'atomes de masse $2M$ couplés par un ressort de faible raideur G . Ceci est compatible avec le fait que $A=B$; autrement dit, à l'intérieur de chaque maille, les atomes se déplacent en phase, et le ressort de forte raideur K est à peine étiré.

Ce cas illustre la caractérisation suivante de la différence entre les branches optique et acoustique: un mode acoustique est un mode dans lequel tous les atomes, à l'intérieur d'une maille primitive, se déplacent essentiellement en phase, comme une unité, et la dynamique est dominée par l'interaction entre les mailles ; un mode optique, en revanche, est un mode dans lequel les ions, à l'intérieur de chaque maille primitive, exécutent ce qui est essentiellement un mode de vibration moléculaire, qui s'élargit en une bande de fréquences par l'intermédiaire des interactions entre les mailles.

Cette interprétation physique simple n'est pas valable dans le cas général.

Cas 4 : $K=G$

Dans ce cas, nous avons vraiment affaire à un réseau de Bravais monoatomique de constante de réseau $a/2$, et l'analyse de la section précédente est applicable. Il est néanmoins instructif de voir ce qu'elle devient à la limite $K \gg G$.

$$\omega^2 = \frac{(K+G)}{2} \pm \frac{1}{M} \sqrt{(K^2 + G^2 + 2.K.G.\cos(ka))} \quad (27)$$

$$K = K_0 + \Delta$$

$$G = K_0 - \Delta \quad , \text{avec} : \Delta \ll K_0$$

Lorsque :

$$\triangleright \Delta = 0 :$$

$$K = G = K_0$$

Dans ce cas la distance de réseau est : $a/2$

$$\omega^2 = \frac{2K}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K_0^2 + 2K_0^2 \cos ka} \quad (28)$$

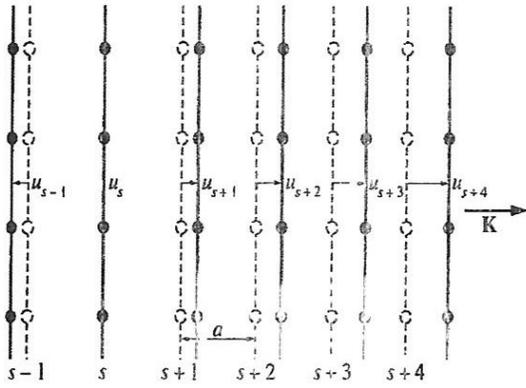


Figure 2.11 : En pointillés, plans d'atomes à l'équilibre. En traits pleins, plans d'atomes déplacés par une onde longitudinale. La coordonnée u mesure le déplacement des plans.

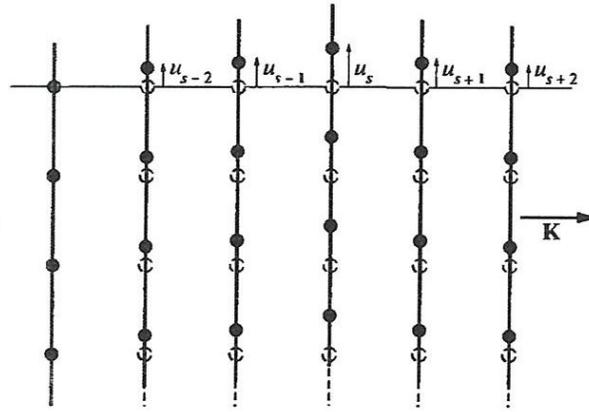


Figure 2.12 : plans d'atomes à l'équilibre, cercles pointillés. En cercles pleins, plans d'atomes déplacés par le passage d'une onde transverse. La coordonnée u mesure le déplacement des plans.

Les deux solutions sont :

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K_0}{M}} \sin\left(\frac{ka}{8}\right) \tag{29}$$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K_0}{M}} \cos\left(\frac{ka}{8}\right) \tag{30}$$

➤ $\Delta \neq 0$:

$$\omega^2 = \frac{2K_0}{M} \left[1 \pm \sqrt{\left(1 + \frac{\Delta}{K_0}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right)} \right] \tag{31}$$

2. 3. Matrice dynamique à trois dimensions :

Dans les cristaux ayant plus d'un atome par maille élémentaire, le spectre de vibration présente de nouvelles caractéristiques. Si le cas de deux atomes par maille par exemple comme dans le cas de NaCl ou celle du diamant. Pour chaque mode de polarisation dans une direction de propagation donnée, la relation de dispersion de ω en fonction de k donne deux branches, nommées branches acoustique et optique.

Nous avons les modes acoustiques longitudinaux LA et transverses TA et les modes optiques longitudinaux LO et transverses TO comme il est montré dans les figures (2.7, 2.11, 2.12).

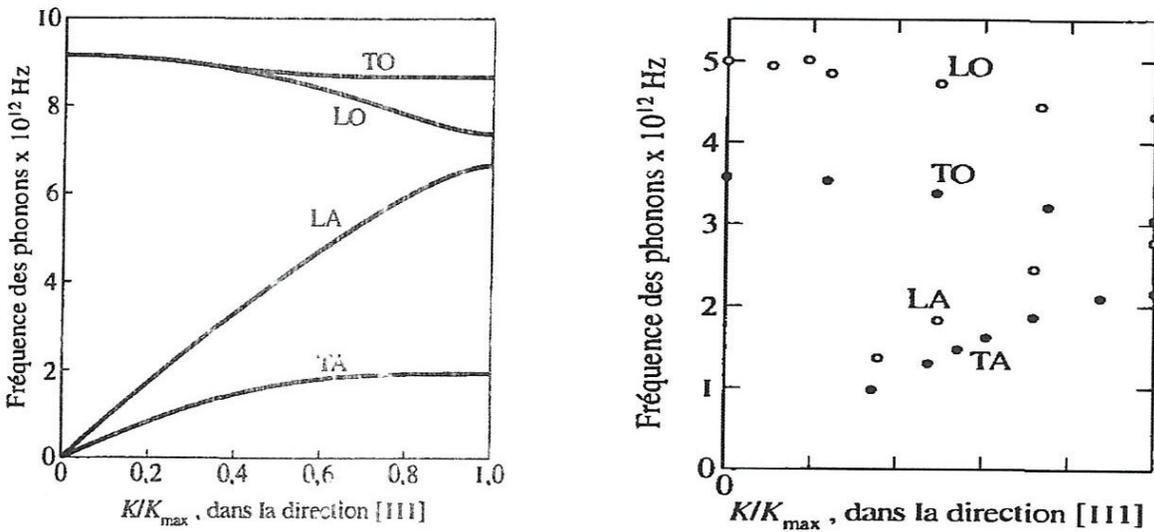


Figure 2.13 : Relations de dispersion des phonons dans la direction $[111]$ pour le germanium à 80 K (à gauche) [1] et KBr à 90 K (à droite) d'après A.D.B. Woods et al [2]. Les deux branches TA sont horizontales en limite de zone, $K_{max} = (2\pi/a) (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Les branches LO et TO coïncident en $K = 0$ pour le cas de Ga; c'est une conséquence de la symétrie cristalline de Ge.

Si la maille élémentaire a ' p ' atomes, il y aura $3p$ branches correspondant à la relation de dispersion, trois branches acoustiques et $(3p-3)$ branches optiques. Ainsi le germanium (Ge) et KBr, figure 2.13, possédant chacun deux atomes par mailles primitive, ont six branches, une branche LA, une LO, deux TA et deux TO.

Le nombre de branche résulte du nombre de degrés de liberté des atomes. Avec p atomes par cellule primitive et N cellules primitives, on a pN atomes, chaque atome possède trois degrés de liberté, correspondant aux directions x, y, z , ce qui donne au total $3pN$ degrés de liberté pour le cristal.

Le nombre de valeurs de k permises dans une seule branche est égal à N pour une zone de Brillouin. La branche LA et les deux branches TA ont donc au total $3N$ modes, participant, de ce fait, pour $3N$ au nombre total de degrés de liberté. Les $(3p-3)N$ degrés de liberté restants sont donnés par les branches optiques.

2.3.1. Les Mode de Fréquences :

Le plus grand problème en généralisant le traitement précédent à trois dimensions est que les constantes de force deviennent considérablement plus compliquées, parce que la force sur chaque atome dû au déplacement de ses voisins est un vecteur.

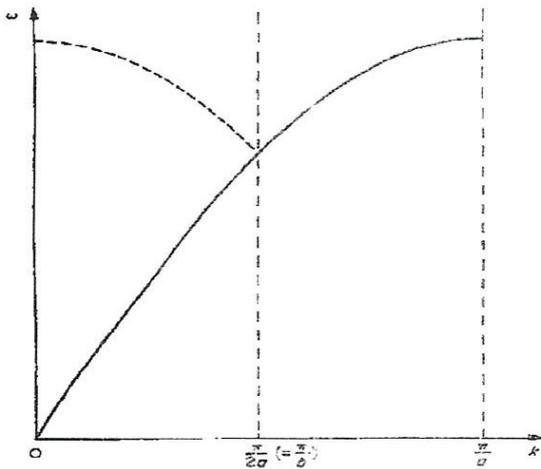


Figure 14 : La courbe de dispersion de phonon pour une chaîne linéaire monoatomique (ligne solide) et lorsqu'on se traitait pour le cas limite $m_1=m_2$ pour une chaîne linéaire diatomique (ligne discontinue), dans le cas où la zone de Brillouin est artificiellement réduite.

Considérez d'abord comment l'équation (1) pour la force dans une dimension peut être réécrite:

$$F_0 = \sum_{l \neq 0} \gamma_l (u_l - u_0) = \sum_{l \neq 0} \gamma_l u_l - \sum_{l \neq 0} \gamma_l u_0, \quad (32)$$

Si nous définissons une quantité spéciale γ_0 comme $\gamma_0 = -\sum_{l \neq 0} \gamma_l$, F_0 réduit à :

$$F_0 = -\sum_{l=-\infty}^{+\infty} \gamma_l u_l, \quad (33)$$

La signification physique de γ_0 est simplement qu'elle représente la constante de la force de rappel sur l'atome à l'origine due à son déplacement de lui-même. Dans les trois dimensions, l'équation (33) peut être généralisée à

$$F_0 = -\sum_l \Phi_l \cdot u_l, \quad (34)$$

(Φ : représente le deuxième dérivé de l'énergie potentielle de la structure cristalline à l'équilibre) et le problème, qui doit être résolu pour un type particulier de la structure cristalline, est de relier le tenseur « Φ » à la diverse constante de force entre les atomes voisins.

Si nous utilisons α et β comme coefficients pour représenter les composants cartésiens des vortours, l'équation de force (34) peut être écrite comme

$$F_{0\alpha} = -\sum_l \sum_{\beta=1}^3 \Phi_{l,\alpha\beta} u_{l,\beta}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (35)$$

Il y a maintenant trois équations du mouvement pour chaque atome, correspondant aux trois degrés de liberté :

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_{l,\alpha} = - \sum_l \sum_{\beta=1}^3 \Phi_{l,\alpha\beta} u_{l,\beta} \quad (36)$$

et la forme d'une onde plane à trois dimensions est :

$$u_{l,\alpha}(k) = A_{\alpha} \exp[i(\omega t - k \cdot r_l)] \quad (37)$$

pour une onde propage dans la direction k , où r_l est le vecteur de position de l'atome l . La forme précise de r_l dépendra de la structure cristalline.

On peut définir les quantités :

$$B_{\alpha} = m^{1/2} A_{\alpha} \quad , \quad \mathcal{D}_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_l \Phi_{l,\alpha\beta} \exp(-ik \cdot r_l) \quad (38)$$

Pour faciliter la généralisation des formules pour une maille élémentaire contenant plus d'un atome. En utilisant ces quantités, la substitution de l'équation (37) dans les équations du mouvement (36) donne :

$$\omega^2 B_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 \mathcal{D}_{\alpha\beta} B_{\beta}, \quad \alpha=1,2,3 \quad (39)$$

Ou sous la forme matricielle:

$$\omega^2 B = \mathcal{D} \cdot B. \quad (40)$$

C'est un problème typique de valeur propre et les solutions pour le ω^2 sont les racines de l'équation du déterminant :

$$\text{Det} (\mathcal{D} - \omega^2 I) = 0 \quad (41)$$

La matrice \mathcal{D} s'appelle la matrice dynamique, et le déterminant s'appelle le déterminant séculaire.

On note que, comme on aurait pu s'y attendre, pour le cas où k est dans une direction de symétrie les solutions (c.-à-d. "modes normaux" de la vibration) correspondent à une onde longitudinale et à deux ondes transversales (souvent dégénérées). Pour des directions quelconques (n'ont pas de symétrie), "les modes normaux" n'ont pas nécessairement une forme simple.

2.3.2. Matrice dynamique pour la structure BCC :

Pour continuer, il est nécessaire d'indiquer le type de structure et inclus les constantes de force. Nous considérons le cas d'une structure cubique centré (BCC) qui peut être décrit par

$$r_l = a\mathbf{l}, \quad \mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3), \quad (42)$$

où l_1, l_2 et l_3 sont des nombres entiers tous pairs ou tous impaires.

Nous supposons pour la simplicité que les constantes de force interatomique sont purement radiales, et que seulement les interactions le plus proche voisin et le deuxième-proche-voisin sont significatives, avec γ et $R\gamma$ sont les constantes de force, de sorte que R représente le rapport de constantes de force de la deuxième proche et le plus proches. Nous devons calculer les matrices Φ_l pour chaque plus proche et deuxième-proche voisin ($l = 1-14$), et pour $l=0$ (voir figure 2.15).

Si l'atome 0 se trouve au centre d'un cube du côté « $2a$ », alors les huit voisins les plus proches se trouvent sur les coins du cube, le long de la direction $[111]$, voir figure 2.15. Considérons l'atome 1, se trouvant sur la direction $[111]$. Dans l'équation (35), nous voyons que $-\Phi_{1,\alpha\beta}$ représente la force sur l'atome 0 dans la direction α résultant du déplacement de l'atome 1 dans la direction β .

Considérons comme exemple le déplacement de l'atome « 1 » dans la direction-x, y, ou z. Dans chaque cas on a un déplacement radial de « $1/\sqrt{3}$ » et puisque seulement des forces radiales sont considérées, la force résultante sur l'atome 0 est « $(1/\sqrt{3}) \gamma$ ».

La résolution des forces dans les trois composante Cartésien, ceux-ci peuvent être écrits comme $F_{0,x} = F_{0,y} = F_{0,z} = (1/3) \gamma$, ainsi chaque composant cartésien de la force dû au déplacement unitaire le long de n'importe quel axe cartésien est $(1/3)$, et ceci signifie que « $\Phi_{1,\alpha\beta} = (1/3) \gamma$ » pour tout les α et β .

$$-\Phi_1 = \frac{1}{3} \gamma \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (43)$$

Mêmes chose pour l'atome 5, dans la direction $[\bar{1} \ \bar{1} \ \bar{1}]$, c.-à-d.

$$-\Phi_5 = -\Phi_1 \quad (44)$$

Pour les atomes restants, le long de la direction $[\bar{1} \ 1 \ 1]$, $[1 \ \bar{1} \ 1]$, et $[1 \ 1 \ \bar{1}]$, et leurs voisins opposés, les matrices sont respectivement :

$$-\Phi_2 = -\Phi_6 = \frac{1}{3} \gamma \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad -\Phi_3 = -\Phi_7 = \frac{1}{3} \gamma \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

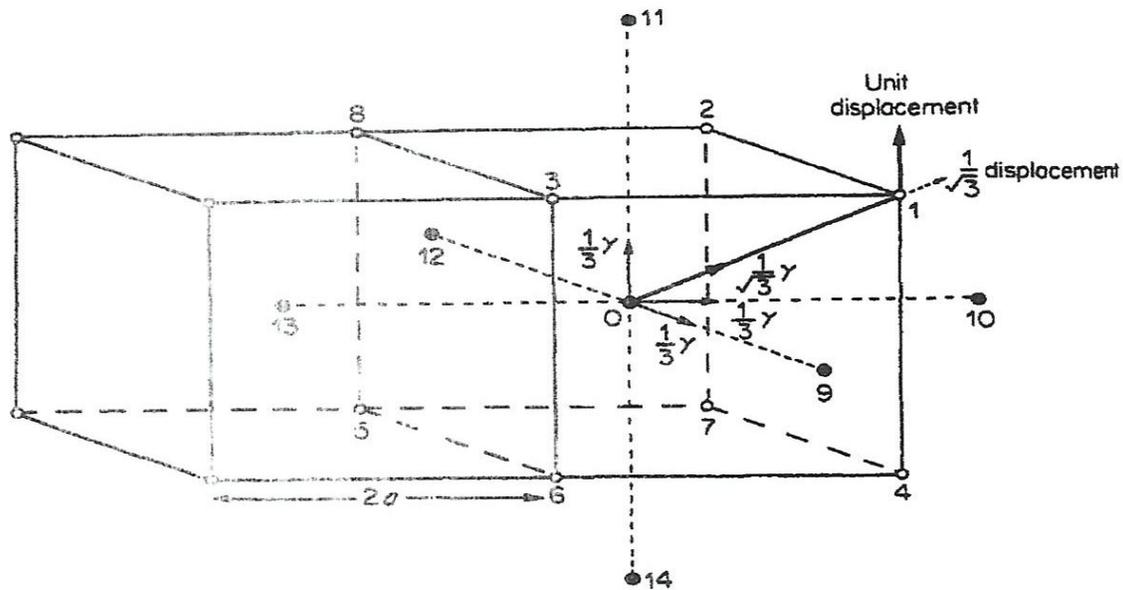


Figure 2.15 : La structure de la maille BCC, montrant deux cellules élémentaire, et indisposent les voisins les plus proches et deuxième-proches de l'atome au centre de la cellule droite. Ceci représente également la structure de CsCl de deux-atome, où les deux espèces sont alors représentées par des cercle solide et ouvert, respectivement.

$$-\Phi_1 = -\Phi_8 = \frac{1}{3}\gamma \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (45)$$

Les deuxième-proches voisins se trouvent sur les six faces d'un cube du côté « $4a$ ». Donc, pour l'atome « 9 », se trouvant le long de la direction $[100]$, un déplacement unitaire dans la direction- x donne la force « $R\gamma$ » dans cette direction sur l'atome « 0 », et les déplacements orthogonaux n'ont aucun effet. Donc, les éléments de matrice différents de zéro sont :

$$-\Phi_{1,xz} = -\Phi_{12,xz} = -\Phi_{10,yy} = -\Phi_{11,zz} = -\Phi_{14,zz} = R\gamma \quad (46)$$

Enfin nous devons calculer Φ_0 . C'est simplement la force sur l'atome « 0 » dû à un déplacement unitaire de lui-même. Donc un déplacement unitaire de l'atome « 0 » le long de la direction « $0x$ » est équivalent à un déplacement de tous ces voisins le long de la direction « $-0x$ ». Ajoutant les composants de la force dus à tous les autres atomes, nous trouvons :

$$-\Phi_{0,xx} = -\frac{8}{3}\gamma - 2R\gamma, \quad -\Phi_{0,xy} = 0, \quad -\Phi_{0,xz} = 0, \text{ etc.} \quad (47)$$

Donc :

$$-\Phi_0 = -2\gamma \left(\frac{4}{3} + R \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (48)$$

On peut calculer maintenant la matrice D par l'équation (39), c.-à-d :

$$\mathfrak{D}_{\alpha\beta} = \sum_l \frac{1}{m} \Phi_{l,\alpha\beta} \exp(-ik \bullet r_l). \quad (49)$$

Donc, par exemple, les contributions à $m \mathfrak{D}_{xx}$ sont, en utilisant la figure 11, des atomes 1 et 5:

$$-\frac{1}{3}\gamma \left[\exp\{-i(k_x a + k_y a + k_z a)\} + \exp\{i(k_x a + k_y a + k_z a)\} \right],$$

Pour les atomes 2 et 6 :

$$-\frac{1}{3}\gamma \left[\exp\{-i(-k_x a + k_y a + k_z a)\} + \exp\{i(-k_x a + k_y a + k_z a)\} \right],$$

Pour les atomes 3 et 7:

$$-\frac{1}{3}\gamma \left[\exp\{-i(k_x a - k_y a + k_z a)\} + \exp\{i(k_x a - k_y a + k_z a)\} \right],$$

Pour les atomes 4 et 8 :

$$-\frac{1}{3}\gamma \left[\exp\{-i(k_x a + k_y a - k_z a)\} + \exp\{i(k_x a + k_y a - k_z a)\} \right],$$

Pour les atomes 9 et 12 :

$$-R\gamma \left[\exp(-ik_x \bullet 2a) + \exp(ik_x \bullet 2a) \right]$$

pour l'atome 0 :

$$+2\gamma \left(\frac{4}{3} + R \right)$$

Finalement :

$$\mathfrak{D}_{xx} = \frac{2\gamma}{m} \left(-\frac{4}{3} \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) - R \cos(2k_x a) + \frac{4}{3} + R \right) \quad (50)$$

Les autres éléments de \mathfrak{D} peuvent être obtenus de même façon, par exemple,

$$\mathfrak{D}_{xy} = \mathfrak{D}_{yx} = +\frac{8}{3}\gamma \sin(k_x a) \sin(k_y a) \cos(k_z a) \quad (51)$$

En utilisant les définitions :

$$c_x = \cos(k_x a), s_x = \sin(k_x a), c_{2x} = \cos(2k_x a), \delta = 1 + \frac{3}{4}R - c_x c_y c_z \quad (52)$$

Les éléments de \mathfrak{D} peuvent être considérablement simplifiés. Le résultat final est:

$$\mathfrak{D}(\mathbf{k}) = \frac{8\gamma}{3mi} \begin{pmatrix} \delta - \frac{3}{4} R c_{2x} & s_x s_y c_z & s_x c_y s_z \\ s_x s_y c_z & \delta - \left(\frac{3}{4}\right) R c_{2y} & c_x s_y s_z \\ c_x c_y c_z & c_x c_y c_z & \delta - \left(\frac{3}{4}\right) R c_{2z} \end{pmatrix} \quad (53)$$

2.3.3. Plus d'un atome par maille CsCl :

La différence principale dans les équations, dans le cas de plus d'un atome par maille, est que nous avons trois équations du mouvement pour chaque atome. Si nous indexons les atomes par ℓ , pour n'importe quelle type, alors les matrices de constante de force aura la mêmes forme dans le cas d'un atome par maille. Mais il sera nécessaire d'indexer Φ et \mathfrak{D} et naturellement les masses m et les amplitudes \mathcal{B} pour chaque type d'atome.

La raison d'introduire \mathcal{B} et \mathfrak{D} est de prendre la forme :

$$\mathcal{B}(\kappa) = m_{\kappa}^{1/2} A(\kappa), \quad \mathfrak{D}(\kappa, \kappa') = (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{\ell} \Phi_{\ell}(\kappa, \kappa') \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\ell}) \quad (54)$$

où κ et κ' marquent les différents atomes n dans la maille élémentaire. Les équations du mouvement sont :

$$\omega^2 \mathcal{B}(\kappa) = \mathfrak{D}(\kappa, \kappa) \cdot \mathcal{B}(\kappa) + \sum_{\kappa' \neq \kappa} \mathfrak{D}(\kappa, \kappa') \cdot \mathcal{B}(\kappa') \quad (55)$$

L'équation (55) peut être écrite plus de manière compacte comme :

$$\omega^2 \mathcal{B} = \mathfrak{D}' \cdot \mathcal{B}, \quad (56)$$

où \mathfrak{D}' est $3n \times 3n$ matrice et \mathcal{B} est un vecteur de colonne dont les éléments sont $\mathcal{B}_x(1), \mathcal{B}_y(1), \mathcal{B}_z(1), \mathcal{B}_x(2), \dots$

Encore nous devons spécifier le type de réseau avant de continuer. Un des types les plus simples de structure cristalline ayant deux atomes par cellule élémentaire est la structure de CsCl, dont les atomes forment un réseau de BCC ayant un type d'atome au centre de cube et l'autre type sur les coins du cube, voir la figure 2.15. Nous supposons comme avant que toutes les forces sont radiales et aussi que les constantes de force sont les mêmes pour les deux espèces de l'atome, de sorte que nous devrions considérer seulement la différence dans les masses pour les deux types d'atome. Dans la pratique naturellement il serait physiquement peu réaliste de considérer seulement deux constantes de force pour un cristal ionique tel que CsCl où les forces sont de longues portées.

Les matrices Φ auront exactement la même forme qu'avant, sauf qu'elles doivent également être maintenant marquées avec les espèces de l'atome, et les huit premiers coupleront différents types tandis que les six prochains couplent les atomes identiques. Ainsi quelques matrices seront maintenant zéro, comme suit :

$$\Phi_\ell(1,1) = \Phi_\ell(2,2) = 0, \quad \ell = 1-8 \quad ; \quad \Phi_\ell(1,2) = \Phi_\ell(2,1) = 0, \quad \ell = 9-14 \quad ;$$

et naturellement : $\Phi_0(1,2) = \Phi_0(2,1) = 0$ par définition, et $\Phi_0(1,1) = \Phi_0(2,2) = \left(\frac{8}{3}\gamma + 2\gamma R\right) I$, en tant qu'avant

Si nous nous rappelons que le rapport des masses est $\rho = m_1/m_2$, et employons la notation de (42), nous obtenons pour \mathcal{D}'

$$\mathcal{D}'(k) = \frac{8}{3} \gamma (m_1 m_2)^{-1/2} \begin{pmatrix} \rho^{-1/2}(1+r_x) & 0 & 0 & -c_x c_y c_z & s_x s_y c_z & s_x c_y s_z \\ 0 & \rho^{-1/2}(1+r_y) & 0 & s_x s_y c_z & -c_x c_y c_z & c_x s_y s_z \\ 0 & 0 & \rho^{-1/2}(1+r_z) & s_x c_y s_z & c_x s_y s_z & -c_x c_y c_z \\ -c_x c_y c_z & s_x s_y c_z & s_x c_y s_z & \rho^{1/2}(1+r_x) & 0 & 0 \\ s_x s_y c_z & -c_x c_y c_z & c_x s_y s_z & 0 & \rho^{1/2}(1+r_y) & 0 \\ s_x c_y s_z & c_x s_y s_z & c_x c_y c_z & 0 & 0 & \rho^{1/2}(1+r_z) \end{pmatrix} \quad (57)$$

Là où les r résultent des forces de deuxième-proche-voisin, et sont définis par

$$r_x = \frac{3}{4} R(1 - \alpha_x), \text{ etc}$$

2.4. Densité d'états :

En effet, pour faire un calcul analytique de la densité d'états à trois dimensions, il est nécessaire d'intégrer $(\nabla_k \omega)^{-1}$ (l'équivalence de l'équation (10) à trois dimensions) sur une surface de fréquence constant dans l'espace de k .

Référence :

[1] *G.Nilsson et G. Neun, Phys. Rev. B3, 364 (1971)*

[2] *A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, R.A. Cowley, et W. Cochran, Phys. Rev. 131, 1025 (1963)*

Chapitre 03 :

La Méthode du petit déplacement

3.1. Introduction :

Les cristaux stables à basse température peuvent être bien décrits en développant l'énergie potentielle autour des positions d'équilibre atomique. Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre peut être décrit en utilisant la théorie harmonique, et il se caractérise par des vibrations globales appelées phonons, qui peuvent être identifiés par des vecteurs dans la zone de Brillouin. *Il existe 3 branches de phonons pour chaque atome dans la maille primitive.* Le problème est de calculer les fréquences de ces phonons pour n'importe quel vecteur- q choisi dans la zone de Brillouin.

On a Choisit La méthode du petit déplacement comme une méthode de solution. Dans cette méthode chaque atome dans la maille primitive est déplacées par une petite quantité, et les forces induites sur tous les autres atomes dans le réseau sont calculés et utilisés pour construire la matrice des constantes des forces. Une Super-cellule de ~ 100 atomes sont généralement assez grandes pour calculer les éléments de cette matrice jusqu'à où ses éléments ont des valeurs négligeables. Les éléments de la matrice des constantes des forces sont ensuite utilisés pour calculer la matrice dynamique à tout vecteur- q choisi dans la zone de Brillouin, et finalement la diagonalisation de la matrice dynamique fournit les carrés des fréquences des phonons.

3.2. Approche théorique des phonons dans un réseau cristallin :

Considérons un réseau à très basse température et en développant la fonction de l'énergie potentielle autour des positions d'équilibre des noyaux [1]. Le premier terme de ce développement est l'énergie du système calculée dont les noyaux sont à leurs positions d'équilibre, E_{perf} . Si le système est proche à son état minimal le terme linéaire du développement est nul, et le premier terme est un terme quadratique dans les déplacements atomiques :

$$U_{harm} = E_{perf} + \frac{1}{2} \sum_{l's\alpha, l't\beta} \Phi_{l's\alpha, l't\beta} u_{l's\alpha} u_{l't\beta}, \quad (1)$$

où u_{ls} représente le déplacement de l'atome s dans la maille élémentaire l , α et β sont les coordonnées cartésiennes, et $\Phi_{l's\alpha, l't\beta}$ est l'élément de la matrice de la constante de la force, donnée par la deuxième dérivée, $\partial^2 U / \partial u_{l's\alpha} \partial u_{l't\beta}$ si tous les atomes sont à leur position d'équilibre. Cette constante de force donne la relation entre les forces de F_{ls} et les déplacements $u_{l't}$, et si on dérive l'équation (1) et en ignorant les termes anharmoniques d'ordre supérieur, on trouve :

$$F_{l's\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial u_{l's\alpha}} = -\sum_{l't\beta} \Phi_{l's\alpha, l't\beta} u_{l't\beta}. \quad (2)$$

Dans cette approximation quasi-harmonique (le préfixe «quasi» est là pour indiquer que la constante de force peut dépendre de volume), la fonction de l'énergie potentiel U_{harm} détermine complètement les propriétés physiques du système, et en particulier l'énergie libre de Helmholtz, qui prend la forme:

$$F(V, T) = E_{perf}(V) + F_{harm}(V, T), \quad (3)$$

avec la composante quasi-harmonique de l'énergie libre donnée par :

$$F_{harm} = k_B T \sum_n \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_n}{2k_B T} \right) \right), \quad (4)$$

avec ω_n la fréquence du $n^{\text{ième}}$ mode de vibration du réseau, k_B la constante de Boltzmann, V le volume et T la température du système. Dans un réseau périodique, les modes de vibration peuvent être caractérisés par un vecteur d'onde q , et pour chaque vecteur d'onde, il existe trois modes de vibration de chaque atome dans la maille primitive. Si la fréquence de la $s^{\text{ième}}$ mode pour le vecteur d'onde q est notée par ω_{qs} , alors l'énergie libre vibrationnelle est:

$$F_{harm} = k_B T \sum_{qs} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{qs}}{2k_B T} \right) \right). \quad (5)$$

Dans un réseau infini la quantité significative est l'énergie libre par maille primitive, donné par:

$$F_{harm} = \frac{k_B T}{\Omega} \int_{BZ} dq \sum_s \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{qs}}{2k_B T} \right) \right), \quad (6)$$

où $\Omega = (2\pi)^3 / V$ est le volume de la zone de Brillouin (BZ). Ici, nous seront intéressés seulement par les cristaux, et donc nous allons utiliser la symbole F_{harm} seul pour indiquer l'énergie libre de Helmholtz d'un cristal parfait par maille primitive.

Une façon équivalente pour calculer l'intégrale précédent est à travers la densité des états de phonons $g(\omega)$:

$$F_{harm} = k_B T \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right), \quad (7)$$

où $g(\omega)d\omega$ est proportionnelle au nombre de phonons dont la fréquence est entre ω et $\omega+d\omega$, et $g(\omega)$ est normalisée de telle sorte que son intégrale de zéro à $+\infty$ est égal au nombre des branches de phonon, trois fois le nombre des atomes dans la maille primitive.

Les fréquences de vibration ω_{qs} sont les racines carrées des valeurs propres de la matrice dynamique, $D_{sa, t\beta}(q)$, définies comme suit:

$$D_{sa, t\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_l \Phi_{ls\alpha, l't\beta} \exp[iq \cdot (R_0 + \tau_l - R_l - \tau_s)], \quad (8)$$

où $R_l + \tau_s$ représente la position d'équilibre de l'atome s de masse M_s dans la maille primitive l , et la somme est prise sur le nombre infini des mailles primitives dans le réseau cristallin. Si tous les éléments de la matrice de constantes des forces sont connues, alors $D_{sa, t\beta}$ et les fréquences ω_{qs} peuvent être obtenu à tout vecteur d'onde \vec{q} .

3.3. Calcul des fréquences des phonons :

La méthode qui est plus facile à comprendre pour calculer les fréquences des phonons est basée sur le fait que la constante de force exprime la proportionnalité entre les déplacements et les forces, lorsque les déplacements sont suffisamment petits pour que cette relation est linéaire, voir Eq.(2). Tout ce qui doit être fait, en principe, est de déplacer un seul atome t dans la maille l dans une direction cartésien β , tous les autres atomes étant maintenues à leur position d'équilibre; les forces F_{lsa} sur tous les atomes donnent directement les éléments de la matrice des constantes des forces $\Phi_{lsa, l't\beta}$ pour $(l't\beta)$ donnée. Si cette procédure est répétée pour tous les autres $(l't\beta)$, tous les éléments de la matrice de la constante de force peuvent être

calculés. L'invariance par translation implique que le nombre de calculs séparés nécessaires est trois fois le nombre d'atomes dans la maille primitive, mais pour la plupart des matériaux les relations de symétrie peuvent être utilisées pour réduire ce nombre substantiellement. Cette stratégie, parfois appelée la méthode de petite déplacement [2,3]. Comme les calculs dans la matière condensée ont souvent utilisée les conditions aux limites périodique, la super-cellule doit être assez grand pour que les éléments $\Phi_{l\alpha,l'\beta}$ ont des valeurs négligeables à la limite de la super-cellule. Cela est aisément atteint pour certains matériaux, en particulier les métaux. Toutefois, dans les matériaux ioniques la convergence peut être lente. C'est parce que dans la limite du vecteur d'onde nul le déplacement de charges crée des dipôles qui interagissent avec les forces à longue portée, et donc les éléments de la constante de force diminuer seulement comme r^{-3} . Ces dipôles également produire un champ électrique macroscopique dans la limite où le vecteur d'onde est nul, qui est responsable de la division des fréquences des modes optiques aux vibrations parallèles et perpendiculaires au champ électrique (la division dite LC-TO). En effet, le comportement de la matrice dynamique pour un petit vecteur d'onde est non-analytiques et prendre la forme suivante:

$$D_{s\alpha,l\beta}^{\omega} = (M_s M_l)^{-\frac{1}{2}} \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(q \cdot Z_s^*)_{\alpha} (q \cdot Z_l^*)_{\beta}}{q \cdot \epsilon^{\infty} \cdot q} \quad (9)$$

où Z_s^* est le tenseur de charge effective pour l'atome s, ϵ^{∞} tenseur statique diélectrique de la fréquence le plus élevée. Cette partie non-analytique de la matrice dynamique (qui n'affecte que les phonons longitudinaux) n'est pas défini pour un vecteur d'onde nul, mais prévoit des valeurs limites qui, aide l'interpolation de la matrice dynamique dans tout la ZB. En général ces valeurs limites peuvent être différentes pour des différentes directions, mais dans la structure cubique la symétrie assure que ces valeurs limites ne dépendent pas de la direction selon laquelle la limite est prise.

Les quantités Z_s^* et ϵ^{∞} peut être calculé dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), qui fournit également une deuxième stratégie élégante pour le calcul des phonons dans les cristaux, parfois aussi appelée la méthode de « la réponse linéaire ». L'idée principale de DFPT, lancé par Baroni et autres [4,5] est d'exploiter le théorème de Hellmann-Feynman pour montrer qu'une variation d'ordre linéaire dans la densité électronique à l'application d'une perturbation sur le cristal est responsable d'une variation de l'énergie allant jusqu'à secondes (en fait, le troisième) ordre de la perturbation. En utilisant la théorie standard des perturbations, cette variation de l'ordre linéaire de la densité de charge

électronique peut être calculée en utilisant uniquement des fonctions d'onde non perturbé, ce qui donc nécessitent uniquement des calculs sur le cristal à l'état fondamental. Si la perturbation est une onde des phonons avec un vecteur d'onde q , le calcul de la variation de densité à l'ordre linéaire dans la perturbation peut être utilisé pour déterminer la matrice dynamique au vecteur d'onde q . Cela peut être fait pour n'importe quel vecteur d'onde arbitraire, sans la nécessité de la construction d'une super-cellule.

3.4. La matrice de la constante de force :

La matrice de constante de force est $\Phi_{isa,jl\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}(R_j + \tau_l - R_i - \tau_s)$ où R_i est un vecteur du réseau reliant les différentes mailles primitives, τ_s est la position de l'atome s dans la maille primitive et α et β sont des composantes cartésiennes. En principe, les éléments de $\Phi_{isa,jl\beta}$ sont non nulle pour les grandes séparations arbitraire $|R_j + \tau_l - R_i - \tau_s|$, mais en pratique ils se déclin rapidement avec la séparation, donc la précision souhaité est atteint pour une distance bien déterminer appelé distance de coupure, au-delà de laquelle les éléments peuvent être négligés.

3.4.1. Calcul de la matrice de la constante de force :

Dans l'approximation harmonique, la composante cartésienne α de la force exercée sur l'atome à la position τ_l et j est la suivante :

$$F_{isa}^{\alpha} = - \sum_{jl\beta} \Phi_{isa,jl\beta} u_{jl\beta} \quad (10)$$

où $u_{jl\beta}$ est le déplacement de l'atome dans la position $R_j + \tau_s$ le long de la direction β . La constante de force peut être calculée par :

$$\Phi_{isa,jl\beta} = - \frac{F_{isa,jl\beta}^{\alpha}}{u_{jl\beta}} \quad (11)$$

en déplaçant tous les atomes du réseau en l'un des trois composantes cartésiennes par $u_{jl\beta}$, et on calcule les forces $F_{isa,jl\beta}^{\alpha}$ induites sur les atomes dans la position $R_i + \tau_s$ par le déplacement d'un atome dans la position $R_j + \tau_l$. Comme le réseau est invariant par les translations, il est seulement nécessaire de déplacer les atomes dans une maille primitive ($j = 0$) et de calculer les forces induites sur tous les autres atomes du réseau.

Il est important de noter que $\Phi_{isa,jl\beta}$ dans la formule de $D_{sa,t\beta}(q)$ est la constante de force dans le réseau infinie, sans aucune supposition sur le vecteur d'onde q , alors que les calculs de

$\Phi_{ls\alpha,l'\beta}$ peut se faire uniquement en géométrie de la super-cellule. Une autre hypothèse nécessaire est que les éléments $\Phi_{ls\alpha,l'\beta}$ du réseau infini est disparaît lorsque la séparation $R_{l'}$ - R_{ls} est telle que les positions R_{LS} et $R_{l'}$ se trouvent dans différents mailles de Wigner-Seitz (WS) de la super-réseau choisi. Plus précisément, si nous prenons la maille de WS centrée sur $R_{l'}$, alors la valeur de $\Phi_{ls\alpha,l'\beta}$ de réseau infinis s'annule si R_{ls} est dans une maille de WS différente ; elle est égale à la valeur de super-cellule si R_{ls} est entièrement dans la même maille de WS ; et il est égal à la valeur du super-cellule divisée par un nombre entier P si R_{ls} se trouve sur la frontière de la même maille de WS, où P est le nombre des mailles du WS ayant R_{ls} sur leur frontière. Avec cette hypothèse, les éléments $\Phi_{ls\alpha,l'\beta}$ convergent vers les valeurs correctes du réseau infini quand les dimensions de la super-cellule sont systématiquement augmentés [3].

Il n'est pas nécessaire de déplacer tous les atomes dans la maille primitive, puisque l'utilisation des symétries peut réduire le travail nécessaire. Cela se fait comme suit, nous déplaçons un atome dans la maille primitive, et nous calculons les forces induites par le déplacement sur tous les autres atomes de la super-cellule. Puis nous prenons le second atome de la liste, la deuxième l'atome, et nous cherchons pour une opération de symétrie S de telle sorte que lorsque S est appliquée au cristal, le deuxième atome est envoyé avec cette opération à le premier atome tel que le réseau est invariant par cette transformation. Si nous trouvons cette symétrie, alors il n'est pas nécessaire de déplacer le deuxième atome, et la partie de la constante de force massifs associée à son déplacement peut être calculé à l'aide :

$$\Phi_{ls,\alpha\beta} = B(S)\Phi_{\lambda_s(S),\alpha\beta}B(S^{-1}), \quad (12)$$

où $B(S)$ est la matrice 3×3 représentant la partie du groupe ponctuel de S en coordonnées cartésiennes, et $\lambda_s(S)$ indique l'atome du cristal où l'atome dans $R_l + \tau_s$ est déplacé par l'action de l'opération de symétrie S . Si aucune opération de symétrie n'est effectuée pour relier l'atome deux à l'atome un, alors l'atome deux se déplace et tout le champ de force induite est calculé. La procédure est répétée pour tous les atomes à l'intérieur de la maille primitive.

En principe, chaque atome doit être déplacé selon les trois directions cartésiennes. Il est parfois commode de déplacer les atomes le long de certaines directions particulières de manière à maximiser le nombre des opérations de symétrie présents dans la super-cellule, de cette façon les calculs des forces dans les premiers principes du système de la base sont moins

chers, quand le nombre de points k dans les calculs est réduit au minimum. Cela peut toujours être fait, tant que l'on déplace les atomes le long des trois directions linéaires et indépendantes. Les forces induites par les déplacements le long des trois directions cartésiennes est facile de reconstituer par la combinaison linéaire [2]:

$$F_{is,012} = \sum_{\tau} A_{\tau} \tilde{F}_{is,01\tau} \quad (13)$$

où $\tilde{F}_{is,01\tau}$ est la force induite sur l'atome dans $R_i + \tau_e$ dû à un déplacement de l'atome dans τ_e le long de la direction u_{τ} , et $A = \begin{pmatrix} \frac{u_{1x}}{|u_1|} & \frac{u_{2x}}{|u_2|} & \frac{u_{3x}}{|u_3|} \\ \frac{u_{1y}}{|u_1|} & \frac{u_{2y}}{|u_2|} & \frac{u_{3y}}{|u_3|} \\ \frac{u_{1z}}{|u_1|} & \frac{u_{2z}}{|u_2|} & \frac{u_{3z}}{|u_3|} \end{pmatrix}^{-1}$ est l'inverse de la matrice 3×3 dont les colonnes sont les déplacements normalisée en coordonnées cartésiennes.

Utilisant les symétries, il est possible de réduire le nombre de déplacements encore plus moins: si en appliquant un groupe de symétrie ponctuel d'opération U sur le vecteur de déplacement u_1 on obtient un vecteur u_2 qui est linéairement indépendant de u_1 , alors le champ de force qui serait induit par le déplacement u_2 peut être calculé avec :

$$F_{is,012} = B(U) F_{is,01\tau}^{-1}(U^{-1}u_1) \quad (14)$$

Si une direction linéairement indépendants ne peut être trouvé il faut déplacer l'atome le long d'une direction choisie indépendante et effectuer un autre calcul. Cela se fait, jusqu'à ce qu'une série de trois directions indépendantes soit trouvé [2].

La constante de force matérielle est invariante par les opérations de symétrie du groupe ponctuel du cristal. Ce n'est pas automatiquement garanti par la procédure décrite plus haut, car en général le cristal n'est pas harmonique, et par conséquent l'équation (11) n'est qu'une approximation. Aussi, la constante de force matérielle doit être symétrisée par rapport aux opérations de groupe ponctuel du cristal:

$$\Phi_{is,01} := \frac{1}{N_p} \sum_{U \in G_p} F(U) \Phi_{is,01\tau} F(U^{-1}) \quad (15)$$

La symétrisation de la constante de force matérielle supprime également tous les termes anharmonicités d'ordre inférieure [2]. L'approximation harmonique devient de mieux en mieux que le déplacement sont petits et plus petits. Toutefois, si les déplacements sont de petite, aussi les forces induites sont petites, et l'erreur numérique peut devenir dominante pour les forces qui sont trop petits, donc on ne peut pas faire des déplacements trop petit. Habituellement, une fraction de a_0 de la distance du plus proche voisin est un bon

compromis, et en règle d'un pouce on peut ajuster les déplacements de sorte que les forces sur les atomes sont pas plus grand que $\approx 0,5 \text{ eV}/\text{\AA}$.

À titre d'exemple de la procédure décrite, prenons un cristal d'une structure hexagonal compact (hcp : hexagonal closed packed). Il ya deux atomes dans la maille primitive, donc en principe il faudrait six calculs indépendants. Toutefois, on peut facilement reconnaître que seul un atome doit être déplacés: si l'on traduit le cristal d'un atome à l'autre et nous effectuons une inversion spatiale le cristal reste inchangé. Déplaçant l'atome dans une direction aléatoire serait suffisant pour contraindre toute la constante de force matricielle. Par ailleurs, afin de maximiser le nombre des opérations de symétrie dans le cristal avec le déplacement, on pourrait faire un déplacement le long de la direction x par exemple. Puis, en appliquant une rotation horaire de 120 degrés , par exemple, on obtient un déplacement indépendant. Donc, un seul déplacement supplémentaire le long de la direction z est nécessaire. Ainsi, la constante de force matricielle d'un cristal HCP peut être obtenue par un déplacement effectuée hors de symétrie, ou deux déplacements le long des directions de haute symétrie.

3.4.2. Invariance par translation:

Lorsque tous les atomes sont mis par la même quantité, c.-à-d. le cristal est rigidement décalé, la force exercée sur chaque atome doit être nul. C'est a contrainte plus forte que celle dans laquelle il est la somme des forces sur chaque atome à zéro. Celui-ci est exprimée par:

$$\sum_{s,i} \Phi_{isa,0ip} = 0, \quad (16)$$

où la somme sur s et i sont fait au nombre d'atomes N dans la maille primitive et i sur les vecteurs de réseau M habités dans le cristal. Si cette contrainte n'est pas satisfaite, il est facile de l'imposer en soustrayant de la force calculée sur chaque atome de la valeur $F/(MN)$, où $F = \sum_{s,i} F_{si}$, et F_{si} est la force agissant sur l'atome dans la maille primitive i .

La première condition est la suivante

$$\sum_{s,i} \Phi_{isa,0ip} = 0, \quad \text{pour chaque } i = 1, M. \quad (17)$$

De toute évidence, l'eq.(16) implique l'équation (17), mais l'inverse n'est pas vrai en général. Toutefois, il est l'Eq.(17) pour dire que pour $q = (0,0,0)$ les trois branches acoustiques ont

identiquement des fréquences nulle. La contrainte de l'équation (17) doit être imposée de telle manière que la constante de force matricielle reste symétrique: $\Phi_{\alpha,\beta} (R_j + \tau_i - R_i - \tau_s) = \Phi_{\beta,\alpha} (-[R_j + \tau_i - R_i - \tau_s])$.

Références :

- [1] C. Kittel, Introduction to solid state physics. John Wiley&Sons, 1996.
- [2] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Europhys. Lett. 32(1995) 729.
- [3] D. Alfé, G. D. Price, M. J. Gillan, Phys. Rev. B64 (2001) 045123.
- [4] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1861.
- [5] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001).

Chapitre 04 :

Résultats et discussions

4.1. Détails de calcul :

Les fréquences des phonons et la densité des états dans le réseau cristallin ont été calculés par le program ‘Phon’ qui a développé par ‘Dario Alfé [1], peut être aussi combiné avec n’importe quel autre program capable de calculer les forces des atomes dans un cristal. Donc, les forces ont été calculées scilicet consistant en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le potentiel complet de tous les électrons (en anglais : Full-potential, FP) dans la base des Orbitales de Muffin Tin Linéaire (*FP-LMTO*) [2]. Le potentiel d’échange et de corrélation est évalué en utilisant l’approximation de la densité locale (LDA) et l’approximation du gradient généralisée (GGA). Les forces obtenus à partir de la méthode *FP-LMTO* sont ensuite importés dans le code ‘Phon’ pour calculer les fréquences des phonons, ces résultats sont ensuite utilisés par ‘Phon’ pour calculer les différentes propriétés thermodynamiques, comme l’énergie libre de Helmholtz, l’entropie, la chaleur spécifique et l’énergie interne dans un cristal harmonique.

4.2. Calcul des forces avec FP-LMTO :

Il est important d’indiquer que dans tout calcul ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l’obtention des bons résultats. Dans le but de faire un calcul avec les moins erreurs, on va chercher les paramètres spéciaux pour obtenir l’état fondamental de notre système.

4.2.1. Initialisation de calcul :

Dans le but de vérifier la convergence de nos calculs, premièrement on a calculé la variation de l’énergie total en fonction de nombre des points k (N_{kpt}) utilisé pour l’intégration dans la zone de Brillouin, et en fonction de nombre des divisions pour calculer la densité de charge le long les trois vecteurs du réseau réciproque (`fmesh` : fast-fourier transform mesh) .

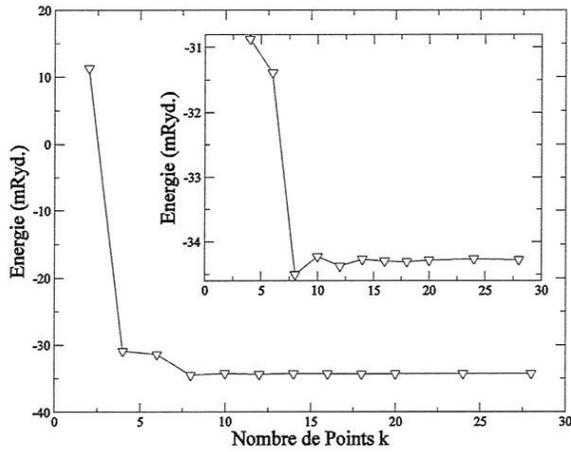


Figure 4.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de nombre des points k utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

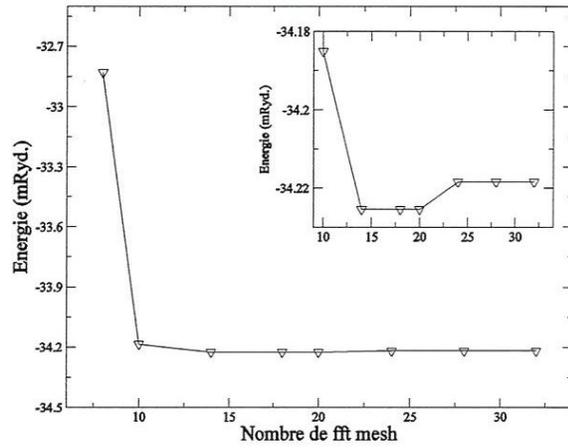


Figure 4.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de nombre des points des divisions pour calculer la densité de charge.

On va pris l'exemple du Fer (Fe), et la même chose a été fait avec les deux autres matériaux l'Aluminium (Al) et l'MgO. Les résultats obtenus pour le Fe sont montrés sur la figure 4.1. La variation de l'énergie totale est pratiquement négligeable en passant de 10 à 28 points, donc on a utilisé 10 points.

La même chose pour la deuxième paramètres (ftmesh), car la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 14 à 38 points, on a travaillé avec 14 points, figure 4.2.

4.2.2 Optimisation de paramètre de réseau :

Après la détermination des deux paramètres 'ftmesh et Nkpt' avec les points choisit, on peut maintenant chercher le paramètre du réseau 'a' qui correspondant à l'état d'équilibre du système ou l'énergie total soit minime. Pour le faire, on va spécifier les deux fonctions de l'énergie d'échange et corrélation dans LDA et GGA et faire varié le paramètre du réseau 'a' dans un intervalle de [2.70-3.00], et choisit le paramètre qui est proche de l'expérimental, cette valeur est déterminée à partir du fit de l'énergie total avec cette fonction de troisième ordre en a :

$$j^*(a) = \alpha_0 a^3 + \alpha_1 a^2 + \alpha_2 a + \alpha_3$$

telle que : $\left. \frac{df}{da} \right|_{a=a_{eq}} = 0$

La valeur théorique (calculé) du paramètre de réseau de l'état fondamental sera utilisés dans la suite des calculs concernant le système Fe, Al et MgO.

Le paramètre du réseau 'a' à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe de l'énergie totale en fonction de 'a', $\left. \frac{dE_{tot}}{da} \right|_{a=a_{eq}} = 0$. La figure 4.3 illustre la variation de l'énergie totale en fonction de 'a' pour le Fe dans la structure BCC, pour des différentes fonctions de l'énergie d'échange et de corrélation dans la partie locale et non-locale. Le tableau 4.1 donne les résultats obtenus pour le paramètre de réseau d'équilibre 'a' avec le changement du potentiel de XC.

Les valeurs des paramètres de réseau correspondants sont légèrement faibles comparées aux valeurs données expérimentalement, cette différence est due au fait que, dans nos calculs, nous utilisons l'approximation LDA, celle-ci donne en général pour le paramètre du réseau, une valeur plus faible par rapport à sa valeur expérimentale, on voit cela clairement dans les deux premières calculées, l'introduction du GGA dans la troisième et la quatrième calculées fait élever le paramètre du réseau, et devient comparable à celle de l'expérimentale, car le GGA donne en général une valeur plus grande que l'expérimentale, et donc la combinaison des deux LDA+GGA donne une valeur plus fiable et en accord avec l'expérience.

4.2.3 Construction de la Super-cellule et Calcul des Forces :

Maintenant nous avons besoin de calculer les forces exercées sur tous les atomes dans la super-cellule pour chaque déplacement pour construire la matrice de constantes des forces. Ce calcul implique l'utilisation de certains programmes externes.

Avant de calculer les forces par la méthode *FP-LMTO*, il faut construire une super-cellule composée par un nombre d'atomes bien défini ou on va calculer les forces entre tous ces atomes.

Tableau 4.1 : la variation du paramètre de maille en fonction du potentiel d'échange et de corrélation choisis, XC locale LDA ou non locale GGA.

fonction de l'énergie de : XC	Paramètre du réseau a (Å)	Paramètre du réseau expérimental
LDA = Barth-Hedin (BH) GGA = non (pour LSDA)	2.77	2.866 ^(a)
LDA = Perdew- Wieng (PW) GGA = non (pour LSDA)	2.784	
LDA = Perdew- Wieng GGA= Langreth-Mehl (LM)	2.814	
LDA = Perdew- Wieng GGA= PBE	2.865	

(a) Ref.[3]

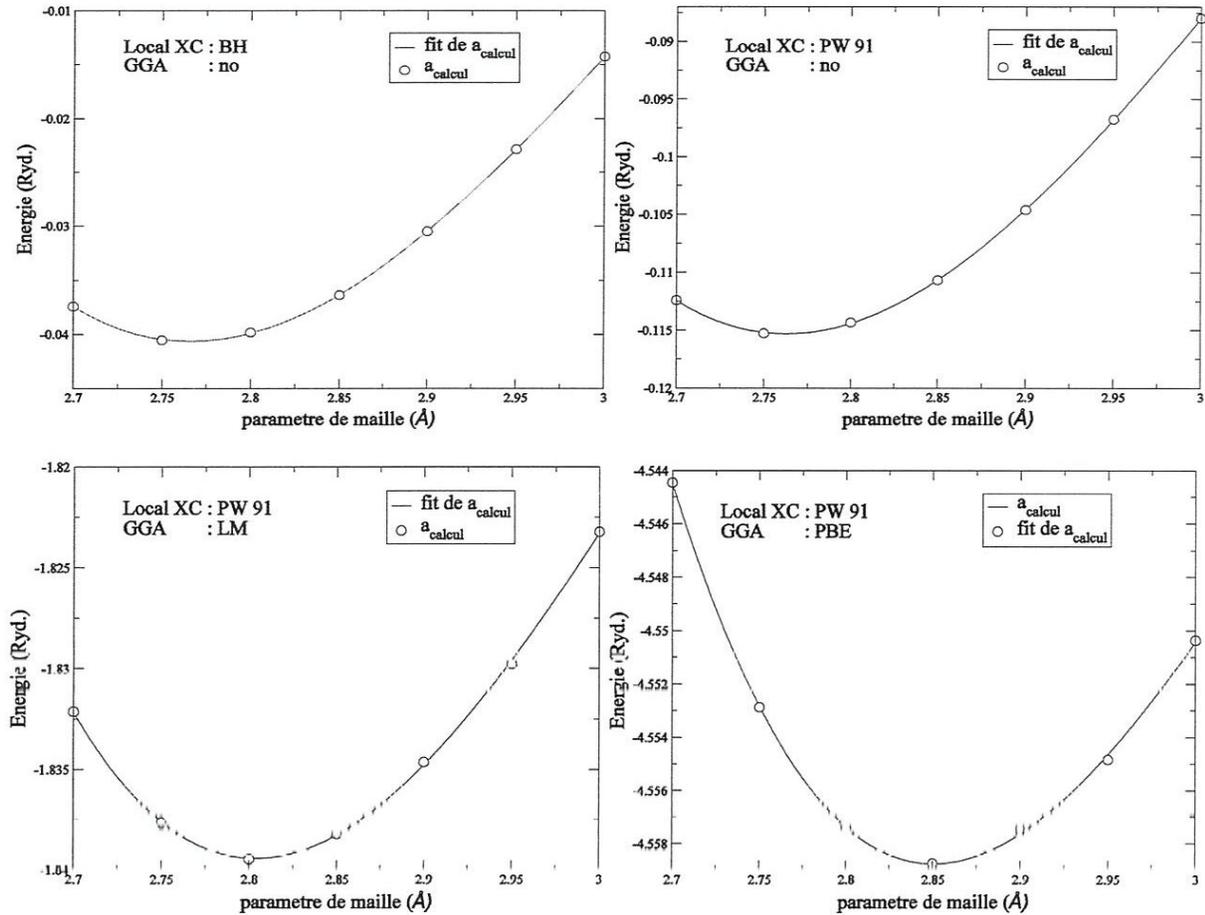


Figure 4.3 : la variation de l'énergie totale en fonction de paramètre de maille 'a' pour le Fe dans la structure BCC, pour des différentes fonctions de l'énergie d'échange et corrélation pour la partie local et non-local.

Premièrement, il faut connaître la structure de notre matériau : CFC, BCC, HCP ou diamant..., ensuite on choisit la maille primitive pour identifier les vecteurs primitifs du réseau a_1 , a_2 , et a_3 . Maintenant, à partir de la structure définit du matériau, on prend un motif (une base) contient un ou plusieurs atomes à condition que lorsque il se répète dans l'espace avec un vecteur de translation 'R', on trouve la structure exacte du matériau. Le motif est identifié par ces coordonnées en fonction des vecteurs primitifs. La définition du vecteur de translation 'R' dépend de la symétrie du cristal, mais le choix de R dépend de nombre de fois de répétition du motif, que nous le donne.

Généralement, le nombre de répétition est très petit, si on prend le nombre '2', les coordonnées de R sera : 2 0 0 0 2 0 0 0 2, notre super-cellule est 2×2×2, c.-à-d. la génération du motif choisit se fait deux fois dans les trois directions (x, y, z) de l'espace qui rend le nombre des atomes très grand, 8 atomes pour ce cas, si on augmente le nombre de répétition de 4, R : 4 0 0 0 4 0 0 0 4, la super-cellule est de 4×4×4 avec 64 atomes, pour 8

on a une super-cellule $8 \times 8 \times 8$ de 512 atomes. on voit que le nombre des atomes est devenu très grand avec une répétition qui ne dépasse pas 8. Le problème est que ce nombre fait le temps de calculs très grand.

Après la construction de la super-cellule et la reconnaissance des positions atomiques donnée par *FP-LMTO* à l'équilibre lors de la construction. Si on calcule les forces pour ce système on va trouver des forces nulles, car tous les atomes sont dans leurs états d'équilibres. La procédure pour calculer les forces basées sur la méthode des petits déplacements est comme suit, on introduit une perturbation dans le système par déplacée un atome avec une petite quantité ($\approx 0.04 \text{ \AA}$ au maximum) dans une direction hors symétrie, et on calcule les forces induit sur tous les atomes par cette perturbation. Les forces calculées sont ensuite rapporter au code 'Phon' pour calculer les constantes de force avec l'utilisation de l'équation (11) et la détermination de la matrice dynamique définit par l'équation (8) pour le calcul des fréquences des phonons. Les propriétés thermodynamiques sont, par la suite, déterminer à partir de la densité des fréquences calculées.

4.3. Dispersions des Phonons :

La méthode de petit déplacement est appliqué pour calculer les fréquences de phonons, en utilisant le code 'Phon', pour les deux éléments Al et MgO.

4.3.1. Les phonons de l'Al :

L'Aluminium est un métal très connue comme un conducteur d'après la théorie ou les travaux expérimentaux, sa structure cristalline est cubique à faces centrées (CFC :4 atomes par maille), les constantes de forces qui décrit les interaction entre les atomes sont déterminée par la génération d'un super-cellule $4 \times 4 \times 4$ de 64 atomes, on fait un seulement déplacement, qui est suffisant pour générer les constantes de force dans le cristal CFC, selon les 3 direction (x, y, z) d'amplitude 0.0025 \AA , l'atome est déplacer de l'origine (0,0,0) ver la position (0.00251964, -0.00251964, 0.00251964), le petite amplitude de déplacement assure que l'effet anharmonique est annulé pour le calcul des constantes de force, mais l'erreur devient un peu plus important. Les fréquences des phonons de Al sont obtenus en solvant les valeurs propres de la matrice dynamique 'D', la figure 4.4 montre les courbes de dispersion des phonons et la densité d'états de phonons, inclut les points de haut symétrie Γ , K, L X dans les directions $[0,0,q]$, $[q,q,0]$ et $[q,q,q]$. Les résultats expérimentaux, de Ref.[4], sont représentés par des cercles.

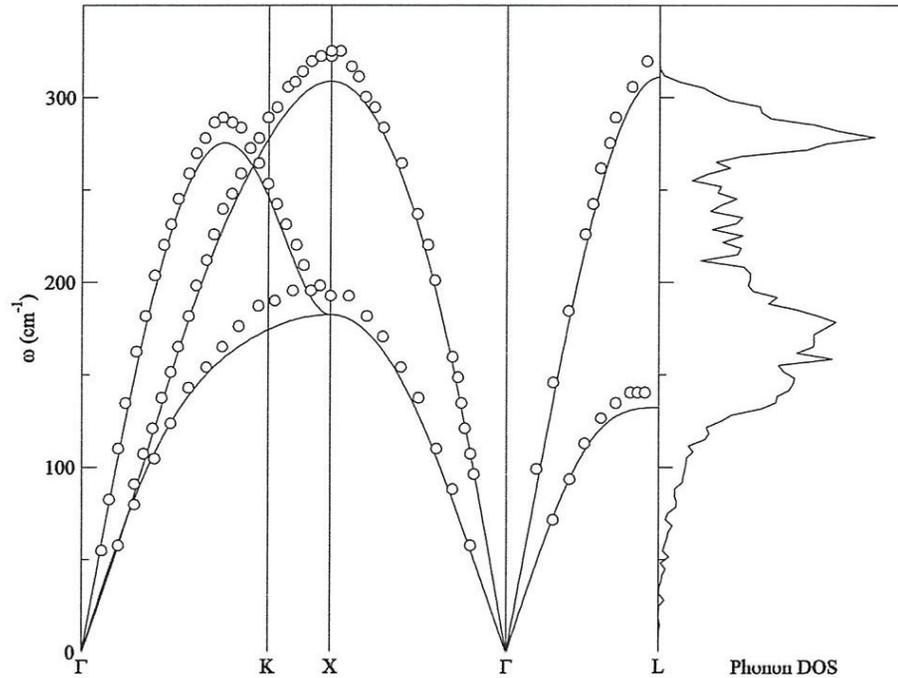


Figure 4.4 : courbes de dispersion des phonons et la densité d'états de phonons pour l'Al, dans les directions $[0,0,q]$, $[q,q,0]$ et $[q,q,q]$. Les résultats expérimentaux [4] sont représentés par des cercles ouverts.

Les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans la figure 4.4 on distingue deux branches acoustiques : une transversale (TA) et l'autre longitudinale (LA), leurs dispersions sont maximales au point GAMMA et relativement plates aux limites de la zone de Brillouin. Les phonons TA ont des petites énergies comparées aux phonons LA, c'est à dire que les phonons TA se propagent avec des petites vitesses par rapport aux phonons LA. Les branches acoustiques correspondent à la vibration du centre de masse de la maille.

4.3.2. Les phonons du MgO :

L'oxyde de magnésium (MgO) est un matériau polaire, avec la structure cubique à faces centrées (CFC), le calcul se fait avec une super-cellule de 444 de 128 atomes, on a besoin de deux déplacements pour ce cas, un pour l'atome de magnésium (Mg) et un pour l'atome d'oxygène (O), on a déplacé l'atome de l'origine qui est l'atome magnésium (Mg) vers la position $(0.00238602 \ -0.00238602 \ 0.00238602)$ pour le premier déplacement, et l'atome d'oxygène (O) par la même quantité $0.00238602 \ -0.00238602 \ 0.00238602$.

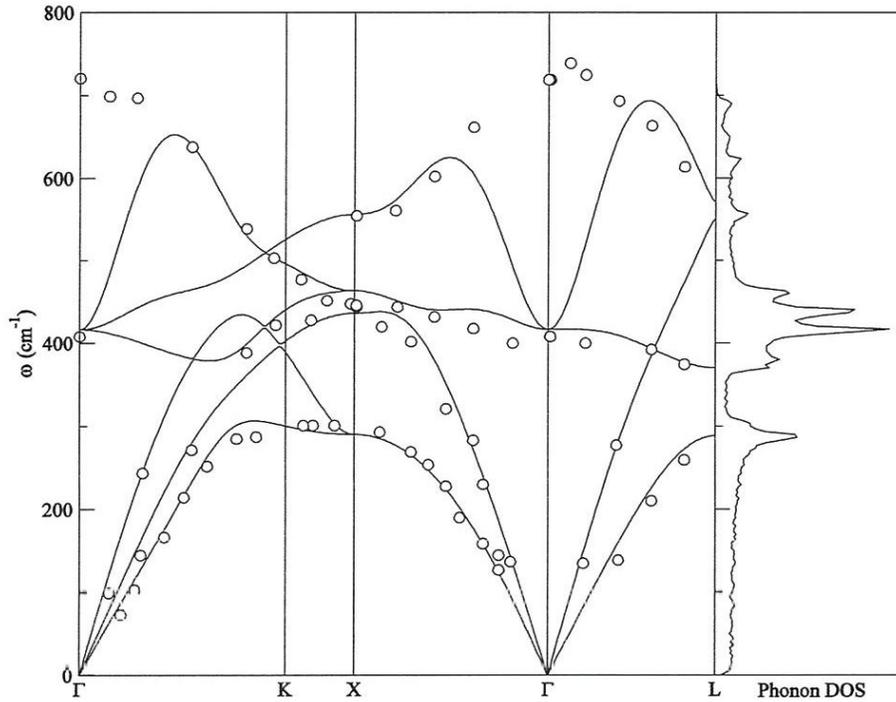


Figure 4.5 : courbes de dispersion des phonons et la densité d'états de phonons pour le MgO, dans les directions $[0,0,q]$, $[q,q,0]$ et $[q,q,q]$. Les résultats expérimentaux [5] sont représentés par des cercles ouverts.

Les fréquences théoriques ou calculés en fonction du vecteur d'onde de la relation de dispersion de $MgO(\vec{q})$ le long des directions de haut symétrie avec les résultats expérimentaux, de Ref.[5] sont tracés les deux dans la figure 4.5. Il apparaît que le calcul théorique des courbes des dispersions des phonons du MgO sont bien comparable avec celles de l'expérimentales, sauf au voisinage du point Γ ou à la limite de vecteur d'onde nul la division TO-LO apparus dans le résultat expérimentale. C'est parce que dans la limite du vecteur d'onde nul le déplacement de charges crée des dipôles qui interagissent avec les forces à longue portée. Ces dipôles également produire un champ électrique macroscopique dans cette limite, qui est responsable de la division des fréquences des modes optiques aux vibrations parallèles (LO) et perpendiculaires (TO) au champ électrique (la division dite LO-TO).

Pour le matériau étudié, il possède trois (03) branches acoustiques et trois branches optiques, (04) sont transversaux (T) et (02) sont longitudinaux (L). Les énergies des phonons (TO) sont plus petites que celles des phonons (LO), les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, et la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

4.4. Propriétés Thermodynamiques

Les calculs des grandeurs thermodynamiques sont évalués à l'aide des densités d'états des phonons (DOS) dans l'approximation harmonique. La chaleur spécifique à volume constant, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre sont calculés en fonction de la température dans l'intervalle de 0-2000 K. Les résultats obtenus pour les deux composés Al et MgO sont illustrés dans les figures 4.6 et 4.7, respectivement.

L'énergie interne :

On appelle énergie interne l'ensemble des formes d'énergie présentes au sein d'un système, qui ont l'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des particules), l'énergie potentielle issue de toutes les forces internes au système : interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne peut être déterminée.

Dans la figure 4.6 (a), la variation de l'énergie interne en fonction de la température 'T' est croissante pour l'Al et aussi pour le MgO, dans la figure 4.7 (a), avec une valeur initial (à T=0K) diffère de 0 à l'état fondamental, de 0.18 eV/maille pour le MgO et 0.04 eV/maille pour l'Al.

L'énergie libre :

L'énergie libre diminue avec l'augmentation de la température, et devient nul à T=300K pour l'Al et à T=600K pour l'MgO, ou on a une transition de phase pour les deux cas, à partir de ces deux valeurs L'énergie libre devient négative, et continue à diminuer.

Pour les deux composés, lorsque $T \rightarrow 0$, on remarque que la variation de l'énergie interne est égale à celle de l'énergie libre et cette valeur n'est pas nulle.

L'entropie :

L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système, c'est-à-dire l'augmentation de l'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système.

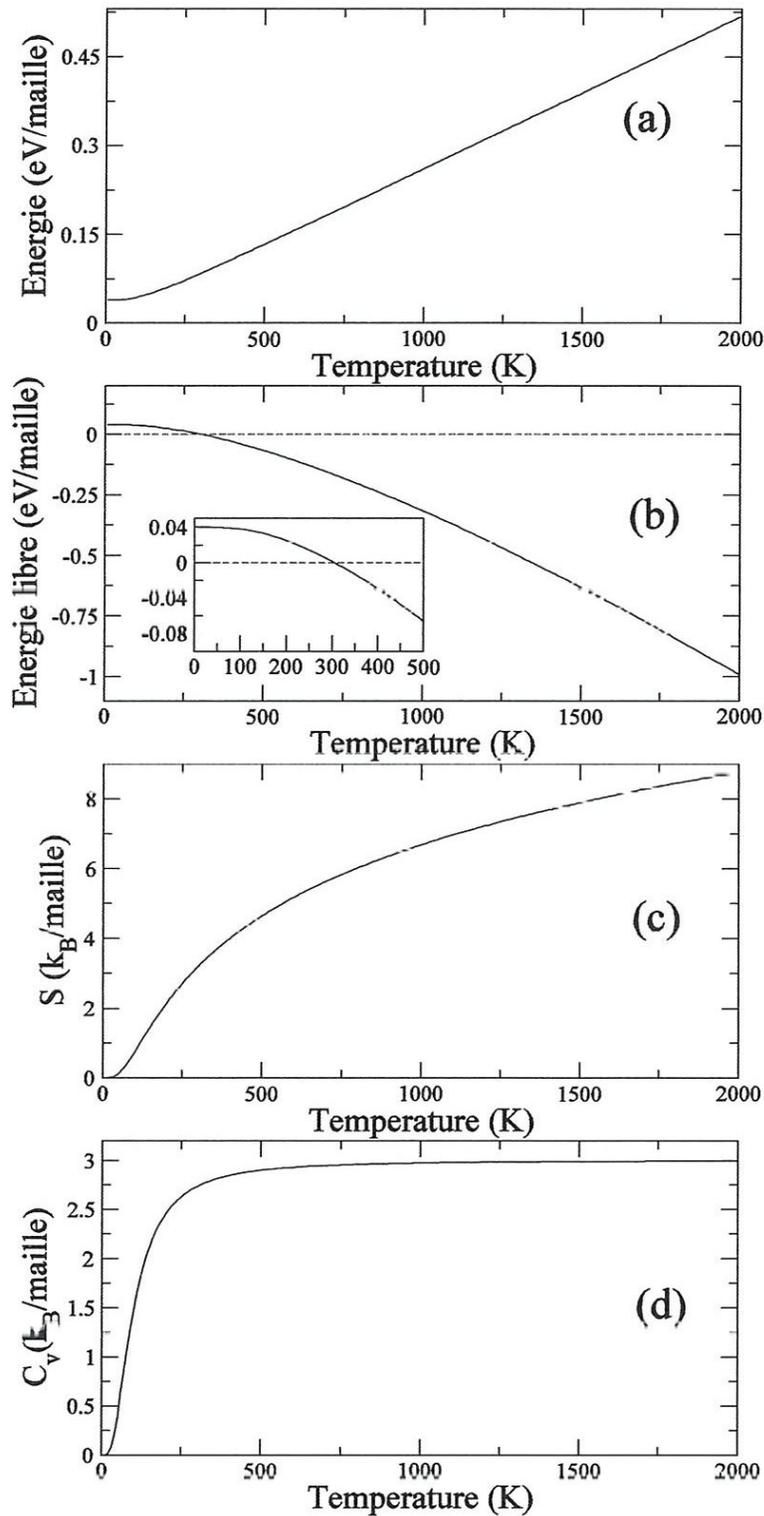


Figure 4.6 : *Calculs des grandeurs thermodynamiques, l'énergie interne(a), l'énergie libre(b), l'entropie(c) et la chaleur spécifique à volume constant (d), pour le composé Al calculés en fonction de la température.*

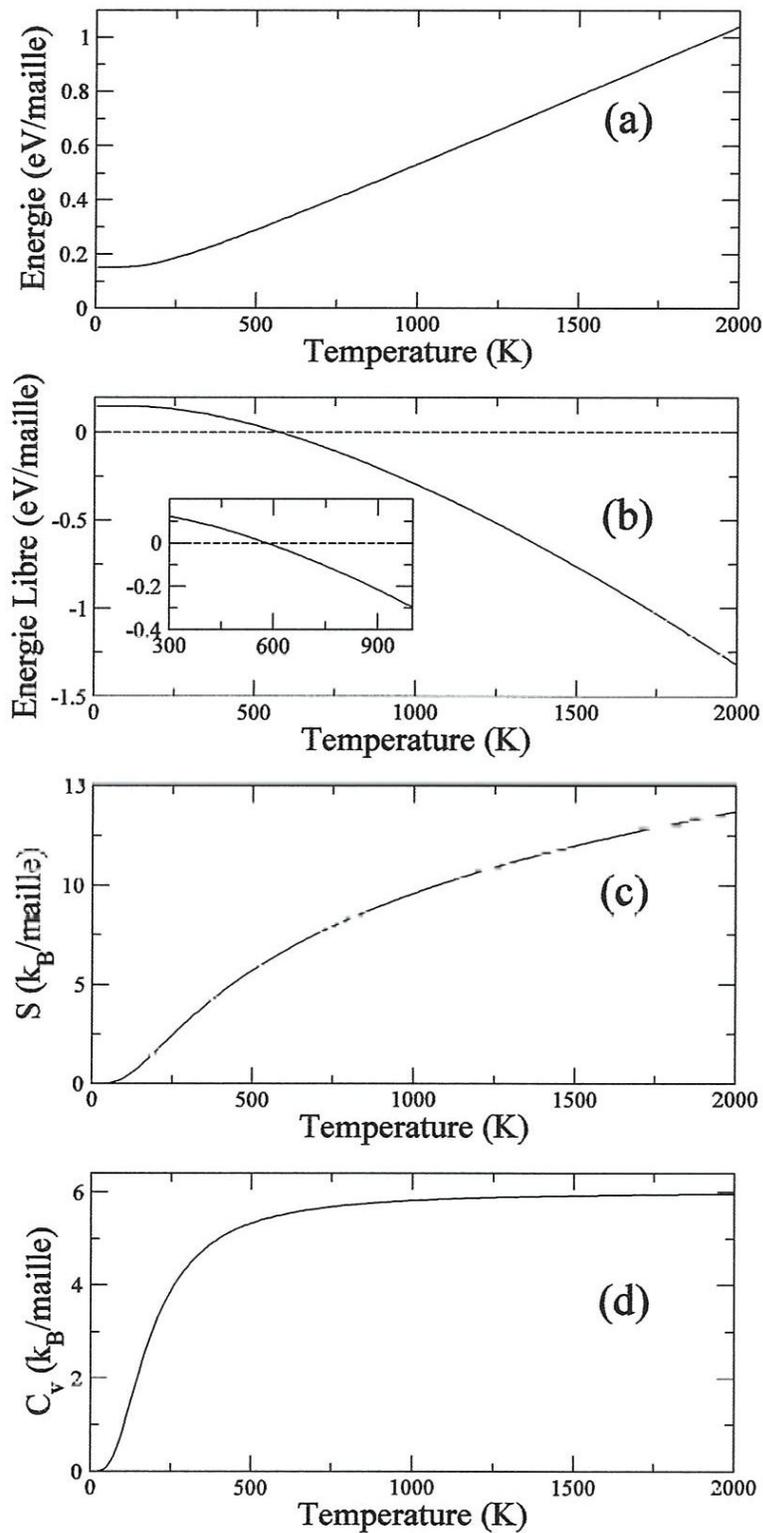


Figure 4.7 : Calculs des grandeurs thermodynamiques, l'énergie interne(a), l'énergie libre(b), l'entropie(c) et la chaleur spécifique à volume constant (d), pour le composé **MgO** calculés en fonction de la température.

Dans les figures de l'entropie pour les composées Al et MgO, on voit qu'il s'approche d'une valeur très petite quand $T \rightarrow 0$, ensuite 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 : $S_{final} \gg S_{init}$ c'est la loi d'accroissement de l'entropie (second principe de la thermodynamique) qui correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système (l'agitation moléculaire augmente).

La chaleur spécifique :

La chaleur spécifique d'un matériau indique la quantité de chaleur (énergie) nécessaire pour élever d'un degré kelvin une masse d'1 kg de ce matériau. Plus la chaleur spécifique d'un matériau est élevée, plus il peut fournir ou absorber de chaleur sans que sa température ne varie beaucoup. Pour les graphes de C_v pour les deux composés Al et MgO, elle tend vers zéro quand la température tend vers zéro.

Il est clair que à très basse température, la chaleur spécifique varie avec la température au cube ($C_v \propto T^3$), et à haute température elle tend vers une constante selon la limite de Dulong et Petit.

4.5. Conclusion :

Dans ce travail, on a calculés les fréquences des phonons et leurs densités d'états par la méthode de petit déplacement pour les deux éléments Al and MgO. Les forces utilisées pour calculer les constantes des forces sont déterminées à partir la méthode de *FP-LMTO*, ces constantes des forces sont importées au code 'Phon' pour déterminer la matrice dynamique et trouvée les fréquences des phonons et leurs densités d'états. Cette procédure a été faite pour les deux composantes : l'Aluminium qui est un métal et l'MgO qui est un isolant, les deux matériaux ont la même structure d'une cubique à face centré (CFC).

La méthode utilisée donne des bonnes résultats par rapport aux valeurs expérimentales pour les fréquences des phonons des deux matériaux choisis. Sauf, pour le MgO où le split LO-TO apparus au voisinage du point Γ à cause des créations des dipôles électriques.

A partir de ces fréquences, on a pu calculés des quantités thermodynamiques : l'énergie interne, l'énergie libre, entropie et chaleur spécifique.

Référence :

- [1]. D. Alfé, G. D. Price, M. J. Gillan, prb_64_045123(2001)
- [2]. M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, and R. A. Casali, in Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The uses of the LMTO Method (Eds.) Dreyss'e H (Berlin: Springer-Verlag), 2000.
- [3]. Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley&Sons, 1996.
- [4]. S. Gironcoli Phys. Rev. B 51 6773 (1995), C. B. Walker Phys. Rev. 103 (1956) 547.
- [5]. S. Ghose, M. Krisch, A. R. Oganov, A. Beraud, A. Bosak, R. Gulve, R. Seelaboyina, H. Yang, and S. K. Saxena, Phys. Rev. Lett. **96**, 035507 (2006)