

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

**Melle. Maha LABANI**

Sur le thème

**Etude des propriétés structurale, élastique, électronique et  
thermodynamique de l'anti-pérovskite  $\text{Ca}_3\text{PbO}$**

Soutenu le : 16/06/2019 devant le jury composé de :

M. Mohammed EL KEURTI	Professeur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
M. Mostefa ZEMOULI	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Melle. Fatiha SAADAoui	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
M. Habib MOUTALEB	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

**Année Universitaire 2018 - 2019**

## *Dédicace*

*Ce travail est dédié à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours. En particulier je le dédié aux membres de ma famille présents ou partis :*

*À mon père. Ma sœur : Hayet. À ma tante et sa fille Fatima et ses petits-enfants : Meryem et Mohamed Rafik. Ce travail est dédié aussi à ma chère amie Fatna.*

*Tous ceux qui me sont chers...*

## **Remerciements**

*Ce Travail à été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physicochimiques, (LEPC) Département de Physiques, Faculté des Sciences, Université Dr. MOULAY Tahar de Saïda.*

*J'exprime ma grande reconnaissance au professeur M. Mohammed DRISS KHODJA, directeur du laboratoire LEPC et au Professeur M. Abdelkader Elias chef d'équipe de recherche à l'université de Saïda de m'avoir accueillie dans le laboratoire et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions pour mener à bien ce travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, M. Mostefa ZEMOULI maître de conférences classe « A » à l'Université de Saïda, pour m'avoir encadrée durant la réalisation de ce mémoire de master. Je le remercie aussi pour ces précieux conseils, son suivi et son soutien.*

*J'adresse mes remerciements aussi les plus profonds et les plus sincères à mon co-encadreur Melle. Fatiha SAADAoui maître assistant à l'Université de Saïda pour avoir dirigé ce travail et pour sa patience et sa disponibilité pour des discussions scientifiques et pour son assistance et ses précieux remarques et conseils. Je la remercie vivement de m'avoir aidée à bien maîtriser le code Wien2k.*

*Je tiens également à remercier M. Mohammed EL KEURT, Professeur à l'Université de Saïda qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de soutenance. Mes sincères remerciements sont adressés à M. Habib BOUTALEB, maître de conférences à l'université de Saïda d'avoir accepté de faire partie du jury et examiner ce travail.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de notre laboratoire LEPC qui ont toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir. L'esprit d'équipe m'a beaucoup permis de profiter de l'expérience et de la disponibilité de tous les membres du laboratoire.*

*Enfin, ma profonde reconnaissance et gratitude à mes parents pour leurs efforts qui m'ont permis d'aboutir pendant ces longues années d'étude et à mes frères et mes sœurs.*

*Merci à tous*

# Table des matières

Dédicace	
Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Résumé	
Introduction générale .....	1
Référence .....	5
<b>Chapitre I : Cadre théorique</b>	
Introduction .....	6
I.1. Equation de Schrödinger à un électron .....	6
I-1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I-1.2. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock .....	9
I-2 Modèle de Thomas-Fermi.....	10
I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	12
I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	12
I.3.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	12
I.3.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .....	13
I.3.2. La Méthode de Kohn-Sham .....	15
I.3.3. Résolution numérique des équations de K-S .....	17
I.3.4. Rendre la DFT pratique : Approximations.....	19
I.3.4.a. L'approximation locale (LDA).....	20
I.3.4.b. Approximation LDA+U .....	22
I.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	22
I.4.1. Méthode APW.....	23
I.4.2. Approximations semi-locales: GEA, GGA et au-delà.....	25
I-5 Le code Wien2k .....	27
Conclusion .....	29
Référence .....	30
<b>Chapitre II : Résultats et discussions</b>	
2.1. Détails de calculs.....	33
2.2. Propriétés structurales.....	34

2.2.1. La structure de $\text{Ca}_3\text{PbO}$ .....	34
2.3. Propriétés élastiques .....	37
2.3.1. Constantes élastiques $C_{ij}$ et quelques propriétés associées pour les monocristaux de $\text{Ca}_3\text{PbO}$ .....	37
2.3.2. Paramètres élastiques et propriétés associées au $\text{Ca}_3\text{PbO}$ .....	39
2.4. Propriétés électroniques.....	42
2.4.1. Structure de bandes.....	42
2.4.2. Densités d'états.....	42
2.5. Propriétés thermodynamiques .....	43
2.5.1. Coefficient de dilatation thermodynamiques.....	44
2.5.2. Capacités calorifiques.....	44
2.5.3. Température de Debye .....	45
2.5.4. Le paramètre de Grüneisen.....	46
Conclusion .....	47
Référence .....	48
<b>Conclusion générale</b> .....	50
<b>Annexe</b>	
A-1 Propriétés élastiques.....	51
A-1.1. Les contraintes.....	51
A-1.2 Les déformations.....	52
A-1.3 Elasticité.....	52
A-2 Modules élastiques.....	54
A-2.1 Module de compression.....	54
A-2.2 Module de cisaillement.....	54
A-2.3 Coefficient de Poisson.....	55
A-2.4 Module de Young .....	55
A-3. Propriétés thermodynamiques.....	56
A-3.1. Température de Debye .....	56
A-3.2. Dilatation thermique .....	56
A-3.3. Loi de Dulong et Petit .....	57
A-3.4. L'approximation quasi-harmonique .....	58
Conclusion .....	60
Référence.....	61

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II-1	Positions atomiques de $\text{Ca}_3\text{PbO}$ et les paramètres utilisés dans les calculs.	35
Tableau II-2	Propriétés structurales de $\text{Ca}_3\text{PbO}$ avec GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA	37
Tableau II-3	L'anisotropie élastique (A), des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), le facteur de Lamé ( $\lambda$ ), B/G, et Cp) de $\text{Ca}_3\text{PbO}$	38
Tableau II-4	Vitesse du son longitudinale $v_L$ , transversale $v_t$ et moyenne $v_m$ (en m/s) et la température de Debye $\theta_D$ (en K) du composé $\text{Ca}_3\text{PbO}$ .	39

## Listes des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	8
Figure I-2	Mise en œuvre algorithmique pour la résolution des équations de Kohn-Sham	18
Figure I-3	Potentiel « Mufin-Tin »	23
Figure I-4	L'organigramme des programmes du code Wien2k	28
Figure II-1	Structure cristalline de $\text{Ca}_3\text{PbO}$	35
Figure II-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'anti-pérovskite $\text{Ca}_3\text{PbO}$ calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol	36
Figure II-3	Structures de bandes de $\text{Ca}_3\text{PbO}$ calculée avec l'approximation (GGA-PBE-mBJ)	43
Figure II-4	Densités d'états partielles et totale de $\text{Ca}_3\text{PbO}$ calculées avec l'approximation (GGA-PBE-mBJ)	43
Figure II-5	Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température de $\text{Ca}_3\text{PbO}$	44
Figure II-6	Variations des chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante en fonction de la température de $\text{Ca}_3\text{PbO}$	45
Figure II-7	Variations de la température de Debye en fonction de la température de $\text{Ca}_3\text{PbO}$	46
Figure II-8	Variations du Le paramètre de Grüneisen en fonction de la température de $\text{Ca}_3\text{PbO}$	46

## ملخص

أجريت حسابات المبادئ الأولى من أجل دراسة الخصائص البنيوية والمرنونة والإلكترونية والديناميكية الحرارية للأكسيد البيروفسكايت في الشبكة المكعبة  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ . ثابت شبكة التوازن المحسوبة في اتفاق ممتاز مع النتائج التجريبية. الثوابت المرنونة، وهي  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{44}$ ، معامل الانضغاط  $B$ ، مشتقتها بالنسبة للضغط: معامل القص  $G$ ، معامل يونغ  $E$ ، نسبة بواسون  $\sigma$ ، معامل لاميه  $\lambda$  تم حسابها. يتضح دراسة النسبة  $B/G$  أن المركب المدروس يمكن اعتباره مركبا هشلا. تظهر نتائج الخصائص الإلكترونية أن المركب عبارة عن شبه ناقل مع وجود عصابة طاقة محرمة صغيرة تتفق مع عصابة الطاقة المحرمة التجريبية. قدرنا السرعات في الاتجاهات الرئيسية:  $[100]$ ،  $[110]$ ، و  $[111]$ . بفضل النموذج شبه التوافقي لديباي الذي يأخذ بعين الاعتبار تأثيرات الفونونات، يتم أيضًا فحص تأثيرات درجة الحرارة والضغط على ثابت الشبكة والمعامل والسعة الحرارية ودرجة حرارة ديباي.

## Résumé

Les calculs premier- Principes ont été effectués dans le but d'étudier les tendances systématiques pour les propriétés structurales, élastique, électronique et thermodynamique de l'oxyde anti-pérovskites dans la phase cubique  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ . La constante de réseau à l'équilibre calculé est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Les constantes élastiques, à savoir,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , le module de compressibilité  $B$ , sa dérivée par rapport à la pression module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\sigma$ , le paramètre de lamé  $\lambda$  est aussi calculé. L'analyse des rapports  $B/G$  montre que tous le composé étudiés peuvent être considérés comme matériaux fragile. Les résultats des propriétés électroniques montrent que le matériau est un semiconducteur à faible gap qui en bon accord avec le gap expérimental. Nous avons estimé les vitesses dans les directions principales :  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$ . Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel les effets phononiques sont considérés, les effets de la température et de la pression sur la constante du réseau, le module, capacité thermique et la température de Debye sont également examinés.

## Abstract

First principles calculations were carried out in order to study the systematic trends for structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the anti-perovskite oxide in the  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  cubic phase. The calculated equilibrium lattice constant is in excellent agreement with the experimental results. The elastic constants, namely,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , the compressibility modulus  $B$ , its derivative with respect to the shear modulus pressure  $G$ , the Young's modulus  $E$ , the Poisson's ratio  $\sigma$ , the lame parameters  $\lambda$  and  $\mu$  have been also calculated. The analysis of the  $B / G$  ratios shows that the studied compound can be considered as fragile materials. The results of the electronic properties show that the material is a semiconductor with a small gap which agrees with the experimental gap. We estimated velocities in the principal directions:  $[100]$ ,  $[110]$  and  $[111]$ . Due to the quasi-harmonic model of Debye in which the phononic effects are considered, the effects of temperature and pressure on the network constant, the modulus, thermal capacity and the Debye temperature are also examined.

# Introduction générale

## Introduction générale

Les pérovskites ternaires sont une famille de composés remarquables, ils ont de nombreuses applications technologiques dans divers domaines tel que le domaine des capteurs et de l'électronique. C'est grâce à Gustav Rose en 1938 qui a découvert cette structure, il la nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Par la suite, le nom de pérovskite fut donné à toute structure cristallographique oxydes de formule générale  $ABX_3$ , A est un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X symbolise soit l'oxygène, le fluor ou plus généralement un halogène.

Par les différentes combinaisons chimiques possibles, la structure pérovskite permet de fournir des composés de propriétés physico-chimiques très diversifiées allant des isolants à grand gap, des semi-conducteurs, des supraconducteurs, etc. Ceci rend les matériaux pérovskites très sollicités pour différentes applications technologiques comme : l'électro-optique, les guides d'ondes, les fréquences laser, les cellules de mémoire de haute capacité, les cristaux laser, les capteurs d'oxygène à haute température, les condensateurs de haute tension, les matériaux piézoélectriques dans les déclencheurs piézoélectriques etc... [1,2].

Ces propriétés intéressantes ont incité les chercheurs à se pencher sur l'étude des structures équivalentes aux pérovskites et concevoir des composés de formule générale  $M_3AX$ , comme les potentialités d'une symétrie cubique : de telle structure est nommé antipérovskites où les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations X au milieu du cube et les atomes M au centre des faces.

La structure antipérovskite peut être vue comme un d'un réseau d'octaèdres  $XM_6$  reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A. Cette structure est appelée aussi pérovskites-inverses où M et A sont habituellement des atomes métalliques et X un anion ou un élément représentatif (Carbone, Azote, Bore, Oxygène, ...).

Comme les pérovskites, les composés antipérovskites, possèdent une variété de propriétés physico-chimiques.

- Les composés isolants, caractérisés par leurs grands gaps, le cas des antipérovskites à base d'oxygène  $A_3BO$ , avec A un alcalino-terreux (Sr, Ba) et B un élément de la colonne IV (Si, Ge, Sn),

- Les antipérovskites semi-conducteurs, à base d'azote  $A_3BN$ , avec A un alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et B élément de la colonne V (P, AS, Sb, Bi).
- Les métaux de type  $A_3BN$  avec A une terre rare ou alcalino-terreux et B un élément de la colonne III et IV,
- Enfin et surtout les supraconducteurs, à l'exemple du  $MgCNi_3$ .
- Outre ces propriétés physico-chimiques, les antipérovskites possèdent également des propriétés mécaniques et magnétiques très intéressantes comme c'est le cas des structures à base de carbone et d'azote, tel que les composés  $MC(Mn, Fe)_3$  avec  $M = Al, Ga, In, Ge$ , les métaux-d et quelques nitrures (exemple:  $GaNi_3$  et  $SnNFe_3$ ). Ce sont des aimants qui représentent un comportement ferromagnétique, antiferromagnétique, ou encore un arrangement magnétique plus complexe par changement de phase magnétique sous l'effet de la température [3,4].

Due à la stabilité et et la forte dureté de leur structure, les antipérovskites une utilisation séduisante dans les milieux à haute température, comme emploi dans des outils de coupage et dans les applications de revêtement dur.

La découverte des propriétés supraconductrice dans l'antipérovskite supraconducteur  $MgCNi_3$  [5], les recherches ne cessent de se progresser ces dernières années afin d'élaborer de nouveaux matériaux antipérovskites supraconducteurs. Ainsi, des antipérovskites intermétalliques, étroitement liées à l'antipérovskite supraconducteur  $MgCNi_3$  attirent l'attention des chercheurs afin de concevoir de supraconducteurs, ou pour une meilleure compréhension de l'interaction entre la supraconductivité et le magnétisme.

Notre travail est basé sur les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » en employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn [6] et Kohn-Sham [7]. Cette technique permet de d'ouvrir de nouvelles voies d'exploration du comportement physico-chimique de la matière, dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. L'utilisation de la notion d'approximation est indispensable des calculs des structures électroniques.

La plupart des progrès récents dans ce domaine revient à la réussite des deux approximations principales, celles de la densité locale dite LDA (Local-Density Approximation) et du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) de la DFT dans sa description des systèmes à plusieurs électrons.

Une des techniques les plus efficaces pour effectuer des calculs de structure électronique et de l'énergie totale au sein de la DFT est basée sur l'utilisation d'un ensemble de base d'ondes planes pour le développement des orbitales monoélectroniques dans la région interstitielle interatomique et d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères atomiques.

Notre travail consiste à examiner le matériau antipérovskite  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  en utilisant, comme stipulé auparavant, les simulations quantiques des premiers principes « ab-initio ». Ces modèles combinent des calculs de différents types qui couvrent différentes échelles, tant atomique que macroscopique, par implémentation de la matière dans le code Wien2k. Ce programme repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des solides. Il se sert d'une application réussie pour la résolution numérique des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans tout l'espace et de façon très précise.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude du matériau antipérovskite semiconducteurs  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  et prédire ces différentes applications que ce soit dans le domaine optique (ex. la réalisation des diodes lasers, les capteurs...), dans les dispositifs électroniques ou dans le domaine de la thermoélectricité. Ceci pourra ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine du développement de nouvelles énergies.

Dans ce travail, on se propose d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ . Le manuscrit est organisé comme suit :

- Après cette introduction générale sur les matériaux antipérovskites et sur leurs avantages et applications ainsi qu'aux possibilités de fabrication de nouveaux matériaux de plus en plus performants, nous présenterons au premier chapitre des notions sur les matériaux antipérovskites au premier chapitre.
- Le deuxième chapitre sera consacré au cadre théorique de cette étude, nous aborderons les diverses méthodes de résolution approchée : Born et Oppenheimer, approximation de Hartree, méthode Hartree-Fock. Nous discuterons sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT et les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation FP-LAPW ainsi que l'approche Kohn-Sham de l'équation de Schrödinger électronique.
- le troisième chapitre détaille la méthode des ondes planes augmentées linearisées FP-LAPW utilisée et les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-

corrélation. Cette description sera suivie de rappels théoriques et des définitions de quelques grandeurs physico-chimiques traitées dans ce travail. On terminera ce chapitre par la présentation du code de calcul Wien2k.

- Le quatrième chapitre rassemblera les résultats trouvés. Les propriétés structurales, élastiques, structurales, électroniques et thermoélectriques de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  seront exposées et interprétées.
- Enfin, nous clôturerons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

## Références

- [1] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, *J. Alloy. Compd.* 457 (2008) L12
- [2] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, A.T. de Figueiredo, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C.A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 091906.
- [3] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto, *J. Phys.* 49 (1998) 8.
- [4] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State* 149 (2007) 1704.
- [5] N. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, *Nature* 411 (2001) 54
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.

# Chapitre 1

## Cadre theorique

**Introduction :**

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

**I.1. Equation de Schrödinger à un électron :**

Le problème général s'intéresse principalement au calcul de l'énergie de l'état fondamental d'une collection d'atomes. L'énergie peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger - qui, dans l'approximation indépendante et non relativiste :

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I-1})$$

où :

$E$  est l'énergie totale du système,  $\mathbf{H}$  son Hamiltonien et  $\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

L'Hamiltonien total  $H_{\text{exact}}$  du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ion, électrons).

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I-2})$$

où :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_n} \quad (\text{I-3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\vec{\nabla}_{\alpha}^2}{m_e} \quad (\text{I-4})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{I-5})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (\text{I-6})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-7})$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $T_e$  est l'énergie cinétique des électrons,  $V_{n-n}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{n-e}$  est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons et  $V_{e-e}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_i^2}{m_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\vec{\nabla}_{\alpha}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] E\psi \quad (\text{I-8})$$

Où  $H$  et  $\psi$  sont respectivement l'hamiltonien et la fonction d'onde du cristal. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergies cinétique des  $N$  électrons et des  $A$  noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ . Le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $U$ . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\psi = (T + V_{ext} + U) \psi = E\psi \quad (\text{I-9})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger reste un problème très difficile, voir impossible à résoudre à cause du nombre important de variable, de nombreuses méthodes ou approximations ont été développées pour résoudre l'équation cette équation.

### I-1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer dite approximation adiabatique développée en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et celle des électrons (elle est inférieure à  $10^{-5}$  pour

des atomes plus lourds que le calcium). De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux  $\phi_N[\{\vec{R}_i\}]$  et l'autre pour les électrons  $\Psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}]$  qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle  $U_{NN}$  devient une constante :

$$\Psi[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}] = \Psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] \times \phi_N[\{\vec{R}_i\}] \quad (\text{I-10})$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique  $\Psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}]$  qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-11})$$

Où  $H_e$  est l'hamiltonien électronique donné par

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad (\text{I-12})$$

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique. La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

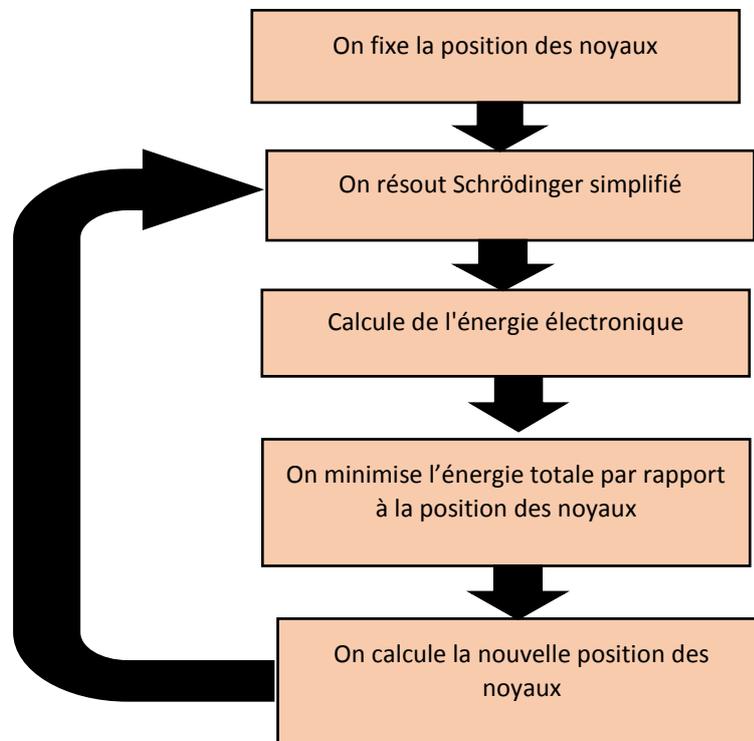


Figure I-1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

### I-1.2. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock :

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'état de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\Psi[\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_i\}] = \Psi_1(\vec{r}_1) \times \Psi_2(\vec{r}_2) \times \dots \times \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I-13})$$

Ceci mène le système d'électrons en interaction en un ensemble d'électrons indépendants avec comme hamiltonien :

$$H_e = \sum_i H_i$$

et les équations du système à résoudre seront données par

$$H_i \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-14})$$

Où  $H_i$  est l'hamiltonien monoélectronique qui lui correspond la fonction d'onde monoélectronique.

L'algorithme général suivi pour résoudre ces équations est dit auto-cohérent ou self-consistent SCF (self Consistent field).

Les conséquences de cette approximation sont :

- La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \Psi_{SVP} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I-15})$$

où chaque fonction d'onde  $\Psi_i$  est dite *spin-orbitale*, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et une fonction de spin (*up* ou *down*). Cette forme de la fonction d'onde respecte la nature des électrons (fermions), ainsi que le principe d'exclusion

de Pauli. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \left[ \int \int |\Psi_i(\vec{r})|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\Psi_j(\vec{r})|^2 \cdot dx_i \cdot dy_j \right. \\
 &\quad \left. - \int \int \Psi(\vec{r}_i) \cdot \Psi_i^*(\vec{r}_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot \Psi_j(\vec{r}_i) \cdot \Psi_i^*(\vec{r}_j) \cdot dx_i \cdot dy_j \right]
 \end{aligned}$$

avec

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_j}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|} \quad (\text{I-16})$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté  $J_{ij}$  (qui est appelée l'intégrale ou le potentiel de Hartree) et l'intégrale d'échange noté  $K_{ij}$ . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_e} [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)]$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants :

- Elle obéit au principe de Pauli.
- Il n'y a pas de self interaction.
- Elle introduit l'effet d'échange.
- Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

## I-2 Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas (1903-1992) et Enrico Fermi (1901-1954) en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque  $h^3$  de volume. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique  $d^3r$  il est possible de remplir une sphère de l'espace des impulsions jusqu'à l'impulsion (ou quantité de mouvement) de Fermi.

$$\left(\frac{4}{3}\right) \pi p^3 f(r) \quad (\text{I-17})$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(x) = \frac{8\pi}{3h^3} p^3 f(r) \quad (\text{I-18})$$

La résolution de cette équation pour  $p_f$  et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{I-19})$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau–électron et électron–électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\vec{r}) d^3r + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{I-20})$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par **Paul Dirac (1902-1984)** en **1930**.

Cependant, la méthode de **Thomas-Fermi-Dirac** reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en **1935** par Carl von Weizsäcker (**1912-2007**) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique :

$$T_W(n) = \frac{h^2}{8m} \int \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} d\vec{r} \quad (\text{I-21})$$

La méthode de **Thomas-Fermi** a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (**1908-**

2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de **Thomas-Fermi** était incapable de décrire la liaison moléculaire.

### I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour les calculs ab initio de la structure des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces et de leurs interactions. Le thème central de la DFT, à savoir la notion qu'il est possible et bénéfique de remplacer la dépendance vis-à-vis du potentiel externe  $v(r)$  par une dépendance vis-à-vis de la distribution de densité  $n(r)$ , est présenté comme une simple généralisation du principe de Legendre connu. Transformer du potentiel chimique  $\mu$  au nombre de particules  $N$ . Cette approche est utilisée ici pour introduire la fonction d'énergie de Hohenberg-Kohn et pour obtenir les théorèmes correspondants.

La fonction énergétique pour les systèmes électroniques est ensuite prise en compte, et les équations de Kohn – Sham sont dérivées. La partie échange-corrélation de cette fonctionnelle est discutée, y compris l'approximation de la densité locale et son expression formellement exacte en termes de trou de corrélation échange. Un très bref aperçu des différentes applications et extensions est inclus.

#### I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30 Premier théorème.

##### I.3.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré dans leur premier théorème que les propriétés de l'État fondamental d'un système à plusieurs électrons sont uniquement déterminées par une densité électronique qui ne dépend que de 3 coordonnées spatiales ( $r$  a 3 variables). Ils ont dérivé leur premier théorème de la manière suivante : considérons une collection d'un nombre arbitraire d'électrons, enfermés dans une grande boîte et se déplaçant sous un potentiel externe  $v(r)$  et la répulsion mutuelle de Coulomb [19]. Le hamiltonien a la forme :

$$H = T + V + U \quad (\text{I-22-a})$$

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-22-b})$$

$$V = \int v(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-22-c})$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{I-22-d})$$

où  $T$  est l'énergie cinétique d'électrons  $N$ ,  $V$  est l'énergie potentielle d'électrons  $N$  du champ externe et  $U$  est l'énergie d'interaction électron-électron. Ici, ils ne traitent que du système dont l'état fondamental n'est pas dégénéré. S'il existe un champ magnétique et que les états sont donc dégénérés, Il nécessite que la DFT être dépendant du temps pour le traiter. Puis notez la densité électronique à l'état fondamental  $\Psi$  par :

$$n(\vec{r}) = (\Psi, \psi^*(\vec{r})\psi(r)\Psi) \quad (\text{I-22-e})$$

La logique est la suivante : à partir de l'expression ci-dessus,  $n(r)$  est clairement une fonction de  $v(r)$  parce que la fonction d'onde  $\psi(r)$  peut être décidé par  $v(r)$  Si on peut prouver que  $v(r)$  est une fonction unique de  $n(r)$ , et parce que  $v(r)$  peut donner  $\psi(r)$ , peut fixer  $H$ , puis, si  $n(r)$  est fourni, toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles uniques de  $n(r)$ .

Supposons un autre potentiel  $v'(r)$ , avec l'état fondamental pouvant donner la même densité  $n(r)$ .  $\psi'$  et  $\psi$  ne peuvent pas être égales entre elles parce qu'ils satisfont à différentes équations de Schrödinger, elles ont donc des hamiltoniens différents  $H$  et  $H'$ , et des énergies d'état fondamental différents  $E$  et  $E'$ [19], et elles doivent se rencontrer.

$$E' = (\Psi', H'\Psi') < (\Psi, H'\Psi) = (\Psi, (H + V' - V)\Psi) \quad (\text{I-22-f})$$

Donc :

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)]n(r)dr \quad (\text{I-22-g})$$

Il suffit d'échanger les quantités apprêtées et non apprêtées et de refaire le même calcul

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)]n(r)dr \quad (\text{I-19-h})$$

Si nous ajoutons (g) à (h), nous l'obtiendrons :

$$E' + E < E + E' \quad (\text{I-22-i})$$

Ce qui ne peut être vrai que si  $E = E'$ . Donc, par cela, cela signifie-il ne peut y avoir  $v'(r)$  vient du même  $n(r)$ , donc cela prouve que  $v(r)$  est une fonction unique sur  $n(r)$ , et prouve ainsi que l'état fondamental de nombreuses particules est une fonction unique de  $n(\vec{r})$ .

### I.3.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans leur second théorème, Hohenberg et Kohn définissent une énergie fonctionnelle en termes de densité d'électrons pour le système, et prouvent en outre qu'en prenant le

minimum de l'énergie fonctionnelle en fonction de la densité électronique, on peut trouver l'énergie de l'état fondamental. Comme dit plus haut, maintenant toutes les propriétés de l'état fondamental sont les fonctionnelles de la densité électronique, alors:

$$F[n(\vec{r})] \equiv (\Psi, (T + U) \Psi) \quad (\text{I-23})$$

Ici,  $F[n]$  est une fonction universelle et est valable pour tout nombre de particules et tout potentiel externe (alors qu'il inclut  $V$ , il n'est pas universel car  $V$  dépend du système) [19]. Puis, étant donné un potentiel externe  $v(r)$ , définissons

$$E_v[n] \equiv \int v(\vec{r})n(\vec{r})dr + F[n] \quad (\text{I-24})$$

Pour le  $n(r)$  correct, il s'agit de l'énergie de l'état fondamental  $E$ . La logique est la suivante : la densité électronique de l'état fondamental  $n(r)$  donnera la valeur minimale à cette fonction, et toutes les autres densités électroniques ne donneront pas une énergie plus grande. Que l'énergie de l'état fondamental. En faisant cela, il devrait d'abord y avoir une condition restrictive :

$$N[n] \equiv \int n(r)dr = N \quad (\text{I-25})$$

Ceci est évidemment vrai car le nombre d'électrons dans le système est constant  $N$  [19]. À partir de (a), il est facile d'obtenir un système  $\Psi'$ , la fonction énergétique est :

$$\varepsilon_v[\Psi'] = (\Psi', V\Psi') + (\Psi', (T + U)\Psi') \quad (\text{I-26})$$

Il a un minimum à l'état fondamental correct  $\Psi$ , et tous les autres états  $\Psi'$  autres que l'état fondamental fournissent la valeur la plus grande. Soit  $\Psi'$  l'état fondamental du système avec un potentiel externe différent  $v'(r)$ , on peut obtenir :

$$\varepsilon_v[\Psi'] = \int v(n)n'(r)dr + F[n'] > \varepsilon_v[\Psi] = \int v(n)n'(r)dr + F[n'] \quad (\text{I-27})$$

Rappelons  $\Psi$  désigne l'état fondamental avec le potentiel externe  $v(r)$ , et  $\Psi'$  est un autre état qui est maintenant défini pour représenter l'état fondamental avec le potentiel externe  $v'(r)$ . Et nous ne sommes intéressés que par  $v(r)$ , pas  $v'(r)$ . Maintenant, le point est prouvé. Il est très compliqué de trouver une expression correcte de  $F[n]$ , mais une fois trouvée, connectez-la à (I), utilisez sa dérivée pour trouver la valeur minimale de la fonctionnelle, puis vous obtenez l'énergie de l'état fondamental. Mais généralement, le KS-DFT est un meilleur moyen.

### I.3.2. La Méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique  $T[\rho]$  et une composante d'énergie potentielle  $V_{ee}[\rho]$ . Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée  $J[\rho]$ , et une partie d'origine quantique,  $K[\rho]$ . Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de  $T[\rho]$ , mais celle-ci, comme il l'a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en **1965** de calculer une énergie cinétique approchée  $T_s[\rho]$  en introduisant les orbitales.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{I-28})$$

où les  $\psi_i$  sont les spin-orbitales naturelles du système et  $n_i$  est leur nombre d'occupations respectifs. Le principe de Pauli impose la condition  $0 \leq n_i \leq 1$  et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique  $T$  est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \cdot \sum_S |\psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{I-29})$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de  $T$ .

Ces équations correspondent en fait au cas où  $n_i = 1$  pour  $N$  orbitaux, et  $n_i = 0$  pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à  $N$  électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour  $T_s[\rho]$ , Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :  $T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle$ . Pour les  $N$  orbitales. La quantité  $T[\rho] - T_s[\rho]$  étant cependant faible.

A priori  $T_s[\rho]$  n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle  $F[\rho]$  de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

avec :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité  $E_{xc}[\rho]$  est appelée « énergie d'échange-corrélation ».

$$\mu = V_{\text{eff}} + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (\text{I-30})$$

Avec le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ :

$$V_{\text{eff}} = V(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-31})$$

Où  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho]$  par rapport à  $\rho(\vec{r})$ . L'équation (I-26) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ .

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif .

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I-32})$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation .

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2(\gamma) \quad (\text{I-33})$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ . En injectant  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  dans l'expression (23) on obtient une nouvelle densité électronique ( $\gamma$ ). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ . Les théories quantiques vues (Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques,

mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

Il faut encore ajouter que le terme  $V_{eff}(\vec{r})$  ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour  $\varepsilon_i$  est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(r) \cdot \alpha(s) \\ \chi_i(r) \cdot \beta(s) \end{cases}$$

Pour le cas des orbitales pleines, on aura :

$$\rho(r) = 2 \cdot \rho^{\alpha}(r) = 2 \cdot \rho^{\beta}(r) = 2 \cdot \sum_i^{N/2} |\chi_i(r)|^2$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura cependant :

$$\rho(r) = \rho^{\alpha}(r) = \rho^{\beta}(r)$$

avec

$$\rho^{\alpha}(r) \neq \rho^{\beta}(r)$$

Cette condition de restriction découle directement de la théorie, alors que dans le cas Hartree-Fock elle était la conséquence de l'approximation orbitale de Hartree. Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum pour l'énergie totale et sont obtenues de manière auto-cohérente. La signification physique de ces orbitales n'est cependant pas claire ; l'orbitale HOMO permet néanmoins d'obtenir la valeur du potentiel d'ionisation, sur la base du théorème de Janak.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

### 1.3.3. Résolution numérique des équations de K-S

La Méthode de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mon-électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{I-34})$$

Qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT.

L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres  $\epsilon_i$  obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudo potentiel). Ces deux approches seront brièvement décrites ci-dessous.

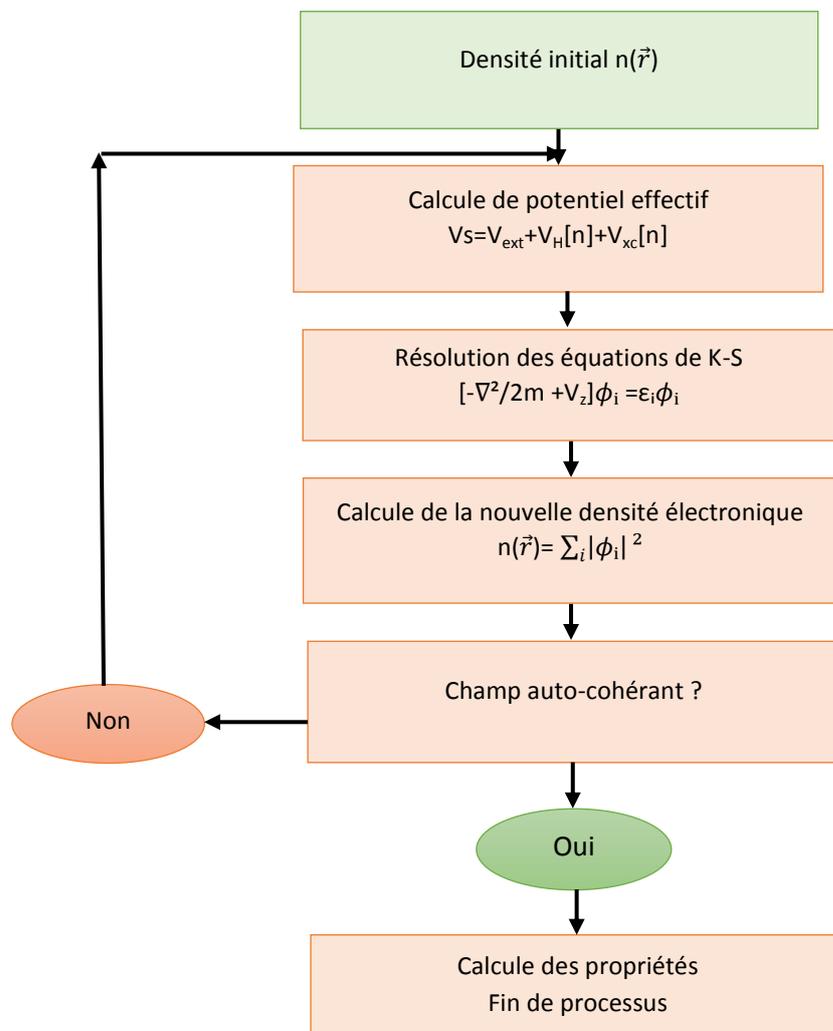


Figure I-2 : Mise en œuvre algorithmique pour la résolution des équations de Kohn-Sham

### I.3.4. Rendre la DFT pratique : Approximations

Il existe essentiellement trois types d'approximations distinctes impliqués dans un calcul DFT. L'une est conceptuelle et concerne l'interprétation des valeurs propres et des orbitales de KS en tant qu'énergies physiques et fonctions d'onde. Cette approximation est facultative. Le second type d'approximation est numérique et concerne les méthodes permettant de résoudre réellement l'équation différentielle. Un aspect principal ici est la sélection des fonctions de base appropriées. Le troisième type d'approximation implique la construction d'une expression pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient tous les aspects du problème à plusieurs corps. C'est avec ce type d'approximation que nous nous intéressons dans la présente section. Cette partie a pour but de donner une idée des types de fonctionnelles existantes et de décrire leurs fonctions principales séparément pour les fonctionnelles locales (TF, LDA), fonctionnelles semi-locales ou dépendantes du gradient (GEA et GGA) et fonctionnelles non locales (hybrides, fonctionnelles orbitales telles que les méta-GGA, EXX et SIC et fonctionnelles intégrales telles que ADA).

Le traitement peut être non relativiste (basé sur l'équation de Schrodinger), relativiste scalaire (utilisant l'opérateur d'énergie cinétique relativiste et d'autres corrections relativistes simples, mais pas de couplage spin-orbite) ou relativiste (utilisant l'équation de Dirac, qui inclut également spin-orbite couplage). Les électrons du noyau peuvent être traités explicitement (calcul de tous les électrons) ou incorporés, avec  $V_{\text{ext}}$ , dans un pseudo potentiel. Le potentiel de Hartree peut être obtenu en intégrant la densité de charge ou en résolvant l'équation différentielle de Poisson. De nombreux choix sont disponibles pour le potentiel xc. Les valeurs propres peuvent être considérées comme de simples multiplicateurs de Lagrange ou interprétées comme des approximations d'ordre zéro du spectre d'énergie réel. Les fonctions propres peuvent également être considérées comme des fonctions auxiliaires générant la densité, ou interprétées comme des approximations nulles pour des fonctions d'onde quasi-particulaires. La solution de l'équation de KS peut se dérouler sur un maillage numérique ou par extension des fonctions propres dans les fonctions de base. Il existe de nombreux types de fonctions de base appropriées. Pour chaque nouveau problème, une combinaison appropriée de choix doit être faite, et toutes les possibilités continuent à être utiles et à être activement explorées en physique et en chimie.

### I.3.4.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement (et dans de nombreuses applications également pratiquement), le type d'approximation le plus important est l'approximation de la densité locale (LDA). Pour comprendre le concept d'une LDA, rappelons d'abord comment l'énergie cinétique non interagissant  $T_s[n]$  est traitée dans l'approximation de Thomas-Fermi : Dans un système homogène, on sait que, par volume [30] :

$$T(n) = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{I-35})$$

Où  $n = \text{cst}$ . Dans un système non homogène, avec  $n = n(r)$ , on se rapproche localement.

$$T_s(r) \approx T_s^{\text{hom}}(n(r)) = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{I-36})$$

Et obtient toute l'énergie cinétique par intégration sur tout l'espace

$$T_s^{\text{LDA}}[n] = \int d^3r T_s^{\text{hom}}(n(\vec{r})) = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{I-37})$$

Pour l'énergie cinétique, l'approximation  $T_s[n] \approx T_s^{\text{LDA}}[n]$  est bien inférieure au traitement exact de  $T_s$  en termes d'orbitales, proposée par les équations de Kohn-Sham, mais le concept LDA s'est avéré très utile pour un autre composant de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$ . Pour l'énergie d'échange  $E_x[n]$ , la procédure est très simple, car l'énergie d'échange de per-volume du liquide à électrons homogène est connue avec précision,

$$E_x^{\text{hom}}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} \quad (\text{I-38})$$

Pour que:

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \int d^3r. n(r)^{4/3} \quad (\text{I-39})$$

C'est la LDA pour  $E_x$  Pour l'énergie de corrélation  $E_c[n]$ , la situation est plus compliquée car  $E_c^{\text{hom}}(n)$  n'est pas connue exactement : la détermination de l'énergie de corrélation d'un système électronique en interaction homogène (un liquide électronique) est déjà un problème difficile à plusieurs corps ! Les premières expressions approximatives de  $E_c^{\text{hom}}(n)$  étaient basées sur l'application de la théorie de perturbation (par exemple, l'approximation à phase aléatoire) à ce problème. Ces approximations sont devenues obsolètes avec l'avènement des

calculs très précis de Quantum Monte Carlo (QMC) pour l'électron liquide, de Ceperley et Alder . Les expressions modernes pour  $E_{xc}^{hom}(n)$  sont des paramétrisations de ces données. Ces expressions sont implémentées dans la plupart des packages de programme DFT standard et, dans des applications typiques, donnent des résultats presque identiques. Par ailleurs, les paramétrisations antérieures de la LDA, basées sur la théorie des perturbations, peuvent parfois s'écarter considérablement de celles de la QMC et sont mieux évitées.

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r E_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$$

$$n \rightarrow n(r) = \int d^3r E_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$$
(I-40)

où  $E_{xc}^{hom} = E_x^{hom} + E_c^{hom}$ . Le potentiel correspondant est simplement

$$V_{xc}^{LDA}[n](\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}^{hom}[n(\vec{r})](n), \quad n \rightarrow n(r)$$
(I-41)

Cette approximation pour  $E_{xc}[n]$  s'est avérée étonnamment fructueuse, même lorsqu'elle s'applique à des systèmes assez différents du liquide électronique qui constitue le système de référence pour le LDA. Une explication partielle de ce succès de la LDA est une annulation de l'erreur systématique : en général, LDA sous-estime  $E_c$  mais surestime  $E_x$ , ce qui donne des valeurs inattendues de  $E_{xc}$ . Cette annulation d'erreur n'est pas accidentelle, mais systématique et est due au fait que, pour toute densité, le trou  $LDA_{xc}$  satisfait à la règle de somme correcte  $\int d^3r' n_{xc}^{LDA}(\vec{r}, \vec{r}') = -1$ , n'est possible que si les erreurs intégrées dans  $n_x^{LDA}$  s'annulent avec celles de  $n_c^{LDA}$ .

Pendant de nombreuses décennies, la LDA a été appliquée, par exemple, dans les calculs de structures de bande et d'énergies totales en physique de l'état solide. En chimie quantique, elle est beaucoup moins populaire car elle ne fournit pas de résultats suffisamment précis pour permettre une discussion quantitative de la liaison chimique dans les molécules (la "précision chimique" nécessite des calculs avec une erreur ne dépassant pas environ 1 kcal)/mol (= 0,04336 eV / particule).

A ce stade, il peut être utile de récapituler ce que la DFT pratique fait et où la LDA entre dans sa structure conceptuelle : les systèmes réels, tels que les atomes, les molécules, les clusters et les solides, sont qu'ils sont simultanément inhomogènes (les électrons). Sont exposés à des champs électriques variant dans l'espace et produits par les noyaux) et qui

interagissent (les électrons interagissent via l'interaction de Coulomb). La théorie de la densité fonctionnelle, dans l'approximation de la densité locale, traite de ce problème inhomogène à corps multiples en le décomposant en deux problèmes plus simples (mais toujours hautement non triviaux): la solution d'un problème en interaction spatialement homogène (le liquide d'électrons homogène) donne l'énergie  $E_{xc}$  uniforme  $E_{xc}^{hom}(n)$ , et la solution d'un problème inhomogène spatialement non interagissant (le gaz électronique inhomogène décrit par les équations de KS) donne la densité de particules. Les deux étapes sont reliées par le potentiel de densité locale, qui montre comment l'énergie  $E_{xc}$  du système à interaction uniforme entre dans les équations du système inhomogène non interagissant.

La manière particulière dont le problème inhomogène à plusieurs corps est décomposé et les diverses améliorations possibles de la LDA expliquent le succès de la DFT dans les applications pratiques de la mécanique quantique à des matériaux réels. Certaines de ces améliorations de la LDA sont discutées dans les deux prochaines sections.

#### **I.3.4.b. Approximation LDA+U**

Dans l'approche de Kohn et Sham, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétriques développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendances d'être localisés et fortement en interactions, tel que les oxydes de métaux de transition. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal isolant. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991), en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard  $U$ . Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott Hubbard ou d'impureté d'Anderson par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut  $t$ ) et la répulsion de Coulomb  $U$  entre les électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron

#### **I.3.c. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :**

La méthode LAPW (linearized augmented plan waves), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I-42})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

### I.3.5. Méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrodinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I. 3).

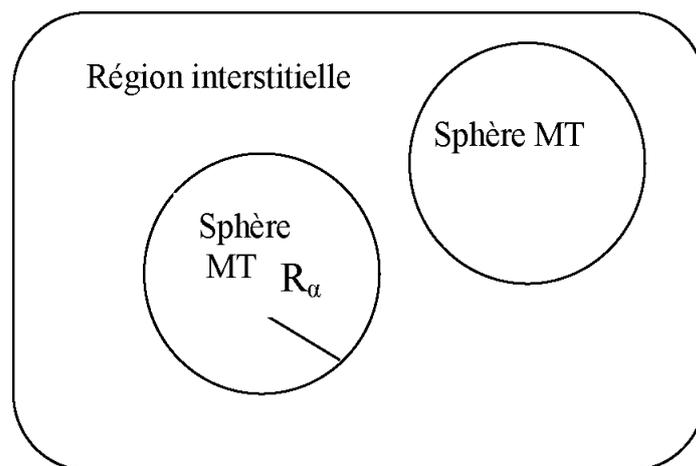


Figure I-3 : Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-43})$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I-44})$$

$V(\vec{r})$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par son orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I-45})$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{I-46})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indexées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(\vec{R}_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I-41). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l'(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I.3.5.1. Approximations semi-locales: GEA, GGA et au-delà :

Dans la LDA, on exploite la connaissance de la densité au point  $\vec{r}$ . Tout système réel est spatialement inhomogène, c'est-à-dire qu'il a une densité variant spatialement  $n(\vec{r})$ , et il serait clairement utile d'inclure également des informations sur le taux de cette variation de la fonctionnelle. Une première tentative en ce sens a été appelée « approximation du gradient d'expansion » (GEA). Dans cette classe d'approximation, on essaie de calculer systématiquement les corrections de gradient de la forme  $|\vec{\nabla}n(\vec{r})|^2$ ,  $|\vec{\nabla}n^2(\vec{r})|$ , etc., à la LDA. Un exemple célèbre est la correction de gradient la plus basse suivant l'approximation de Thomas-Fermi pour  $T_s[n]$ .

$$T_n[n] \approx T_n^W[n] = T_s^{\text{LDA}}[n] + \frac{\hbar^2}{8m} \int d^3r \frac{|\vec{\nabla}n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} \quad (\text{I-47})$$

Ce deuxième terme à droite s'appelle le terme de Weizsacker. De même, dans

$$E_x[n] \approx E_x^{\text{GEA}}[n] = E_x^{\text{LDA}}[n] - \frac{10q^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d^3r \frac{|\vec{\nabla}n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})^{4/3}} \quad (\text{I-48})$$

Le deuxième terme à droite est la correction de gradient d'ordre le plus bas à  $E_x^{\text{LDA}}$ . En pratique, l'inclusion de corrections de gradient d'ordre faible n'améliore presque jamais la LDA et l'aggrave souvent. Les corrections d'ordre supérieur (par exemple,  $\propto |\vec{\nabla}n(\vec{r})|^\alpha$  ou  $\vec{\nabla}^\beta n(\vec{r})$  avec  $\alpha, \beta > 2$ ), en revanche, sont extrêmement difficiles à calculer et sont mal connues. Dans cette situation, une avancée majeure a été réalisée lorsque, au début des années 80, on s'aperçut qu'au lieu d'élargir systématiquement les gradients, on pourrait expérimenter les fonctions plus générales de  $n(\vec{r})$ , qui procède ordre par ordre. De telles fonctionnelles, de la forme générale.

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int d^3r f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (\text{I-49})$$

sont connues sous le nom d'approximations à gradients généralisés (GGA). Les différents GGA diffèrent dans le choix de la fonction  $f(n, \nabla n)$ . Notons que cela rend les GGA différents bien plus différents les uns des autres que les paramétrisations diffèrent du LDA : il n'existe essentiellement qu'une seule expression correcte pour  $E_{xc}^{\text{hom}}(n)$  et les divers paramétrages de la LDA ne sont que des façons différentes de l'écrire. D'autre part, selon le mode de construction utilisé pour obtenir  $f(n, \nabla n)$ , on peut obtenir des GGA très différents. En particulier, les GGA utilisées en chimie quantique procèdent généralement en ajustant des paramètres pour tester des ensembles de molécules sélectionnées. D'autre part, les GGA utilisés en physique ont tendance à mettre l'accent sur des contraintes exactes. De nos jours, les GGA les plus populaires (et les plus fiables) sont PBE (désignant la fonction proposée en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof) en physique, et BLYP (désignant la combinaison de l'échange fonctionnel de Becke en 1988 et de la corrélation de 1988). Fonctionnelle de Lee, Yang et Parr [98]) en chimie. De nombreuses autres fonctionnalités de type GGA sont également disponibles et de nouvelles apparaissent toujours.

De manière générale, les actuelles approximations GGA semblent donner des résultats fiables pour tous les principaux types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques et ponts hydrogène). Pour les interactions de van der Waals, toutefois, les GGA et les LDA échouent. Pour décrire ces interactions très faibles, plusieurs approches plus spécialisées ont été développées dans le cadre de la TFD. Tant en physique qu'en chimie, l'utilisation généralisée des GGA a conduit à des améliorations majeures par rapport à la LDA. La «

précision chimique », telle que définie ci-dessus, n'a pas encore été atteinte, mais elle n'est pas très éloignée non plus.

### II-3 Le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de *Vienne* (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha, Schwartz* et *Luitz* [48]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [49,50], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [51], les oxydes non ferromagnétiques [52] et même les molécules [53]. Wien2k [54] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-EL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II-2)

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

**SYMMETRY:** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN :** Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

**DSTART :** Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0 :** Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1 :** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2 :** Calcul les densités de valence.

**LCORE :** Calcul les états du coeur et les densités.

**MIXER :** Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

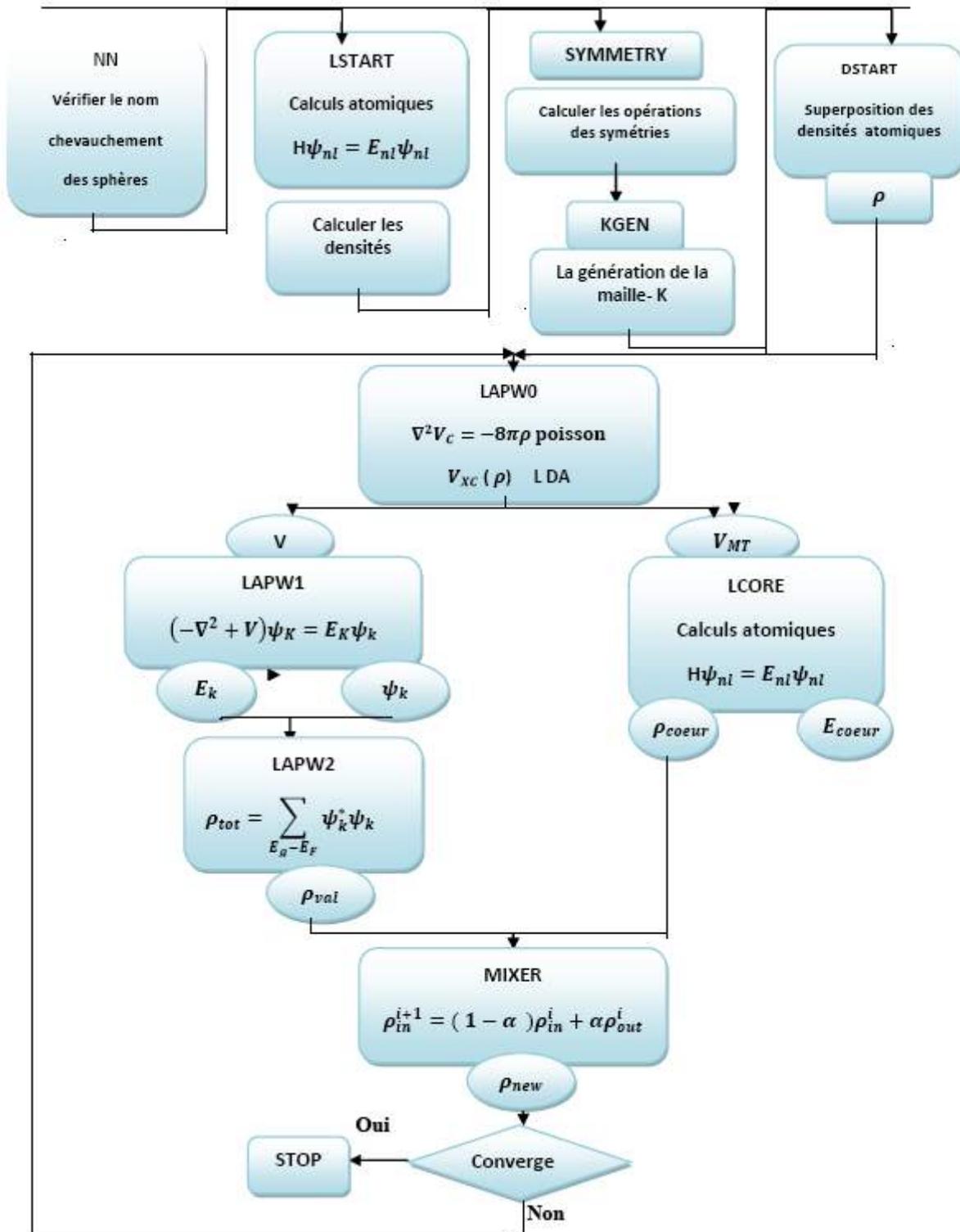


Figure I.4: L'organigramme des programmes du code wien2k

**Conclusion**

Il existe plusieurs méthodes de calculs des différentes propriétés physico-chimiques. Ces méthodes possèdent des avantages et inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous avons décrit la théorie de la DFT et nous avons donné un aperçu sur les différentes approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée (TBmjb) qui permet de lever la sous-estimation du gap. A la fin de ce chapitre, nous avons aussi donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code Wien2k utilisé dans notre travail.

**Références**

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V.Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., B 140, 1133, (1965).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [6] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [8] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [9] I. Shavitt, in Modern Theoretical Chemistry: Methods of Electronic Structure Theory,
- [10] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [11] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev., B 48, 4978 (1993).
- [12] D.C. Langreth, M.J. Mehl, Phys. Rev., B 28, 1809 (1983).
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B 34, 7406 (1986).
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B 37, 785 (1988).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [16] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [17] L.H. ph.Thomas, Proc. Cam. Soc., 26, Rev,G76 (1930).
- [18] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas“, Phys. Rev. 136, B 864-871 (1964) [
- [20] J V. Tschinke, T. Ziegler, Can. J. Chem., 67, 460, (1989).
- [21] D.R. Hamann, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 76, 660 (1996).
- [22] C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 82, 4886 (1999).

- [23] W. Kohn and L. J. Sham, „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects“, Phys. Rev. 140, A 1133-1138 (1965) .
- [24] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999).
- [25] V. Ozolins, M. Körling, Phys. Rev., B 48, 18304 (1993).
- [26] W. G. Aulbur, L. Jönsson and J. W. Wilkins, Solid State Phys. 54, 1 (1999).
- [27] A. Savin, C. J. Umrigar and X. Gonze, Chem. Phys. Lett. 288, 391 (1998).
- [29] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. 65, 1148 (1990); *ibid* 72, 1248 (1994).
- [30] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
- [31] A. B. F. da Silva, H. F. M. da Costa and M. Trsic, Mol. Phys. 68, 433 (1989).
- [32] F. E. Jorge, E. V. R. de Castro and A. B. F. da Silva, J. Comp. Chem. 18, 1565 (1997).
- [33] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. B 25, 2103 (1982).
- [34] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [35] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [36] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [37]. D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5 : 2041, 1975.
- [38]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [39]. R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [40] .Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [41]. R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36,6058 (1987)
- [42]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [43] W. E. Pickett, Comp. Phys. Rep. 9, 116 (1989).
- [44] D. Porezag, M. R. Pederson and A. Y. Liu, Phys. Stat. Sol. (b) 217, 219 (2000)

- [45] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [46] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [47] E. R. Johnson and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 123, 024101 (2005).
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [49] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [50] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [51] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [52] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [54] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).

# Chapitre 2

## Résultats et discussions

### 2.1. Détails de calculs

Les propriétés de l'antipérovskite  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  à l'état fondamental sont calculées en utilisant la méthode des ondes planes augmentée linearisée avec potentiel complet FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory), implémenté dans le code Wien2k [1]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par les approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke and Ernzerhof [2], Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE-sol) [3] et l'approximation de la densité locale (LDA) développée par Ceperley and Alder et paramétrée by Perdew et Zunger [4,5]. Cependant, pour les propriétés électroniques et afin de surmonter le problème de la sous-estimation du gap, l'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ a été appliquée donnant ainsi l'approximation GGA-PBE-mBJ [6].

Les fonctions de base, la densité électronique et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{\text{max}} = 10$  dans les sphères muffins-étain qui ne se chevauchent pas, et en ondes planes dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence souhaitée des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une énergie de coupure telle que  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 8$  où  $R_{\text{MT}}$  désigne le plus petit rayon de la sphère atomique et  $K_{\text{max}}$  donne la plus grande valeur de  $K$  dans le développement en ondes planes. Nous avons utilisé une base d'ondes planes définie par une énergie de coupure de  $-6$  Ry. La convergence est atteinte lorsque la différence en énergie est inférieure à  $10^{-5}$  Ry/atome. Le choix des  $R_{\text{MT}}$  est fixé à 2.5, 2.11, et 2.11 pour les atomes de Ca, Pb et O respectivement. Le choix des points  $k$  est primordial pour l'obtention d'une bonne représentation de la fonction d'onde. Ainsi, pour les propriétés structural et thermodynamique, l'échantillonnage à l'intérieur de la zone de Brillouin est effectuée avec un nombre de points  $k$  égale à 3000 dans la partie irréductible, qui correspond correspond à une grille de  $9 \times 9 \times 9$  de Monkhorst-Packpoints [7] tandis que pour le calcul des élastique et électronique nous avons pris une maille de 5000 points- $k$  correspondant à une grille de  $17 \times 17 \times 17$  dans la première zone de Brillouin. Avec l'énergie nous avons accès à un ensemble important de propriétés physiques, comme les paramètres de maille d'équilibre, qui minimisent l'énergie, les équations d'état, ou l'énergie relative entre différentes phases.

Les coefficients élastiques sont déterminés par les calculs premiers principes en appliquant un ensemble de déformations homogènes avec une valeur finie et en calculant la contrainte résultante par rapport aux degrés de libertés atomiques internes optimisées [8].

Les critères de convergences pour l'optimisation des degrés de liberté internes sont pris tels que la différence en énergie est de  $10^{-5}$  Ry/atome. Un cristal cubique possède trois éléments de symétrie différents ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ ).

L'étude des effets thermiques est élaborée dans le cadre du modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs [9]. Pour un solide décrit par une relation énergie-volume (E-V) dans les approximations statiques, le programme Gibbs nous permet d'évaluer la température de Debye. D'autres propriétés macroscopiques reliées à la pression et la température et le paramètre de Grüneisen peuvent être calculées en utilisant les relations thermodynamiques standards.

## 2.2. Propriétés structurales

L'obtention des propriétés physiques n'est possible qu'après la détermination des propriétés physique d'un matériau. L'optimisation structurale (des les positions atomiques) s'effectue en calculant la variation de l'énergie du cristal  $E$  en fonction de son volume  $V$ . La minimisation de cette énergie nous permet de trouver les valeurs optimales de paramètres. L'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume assuré par l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par:

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

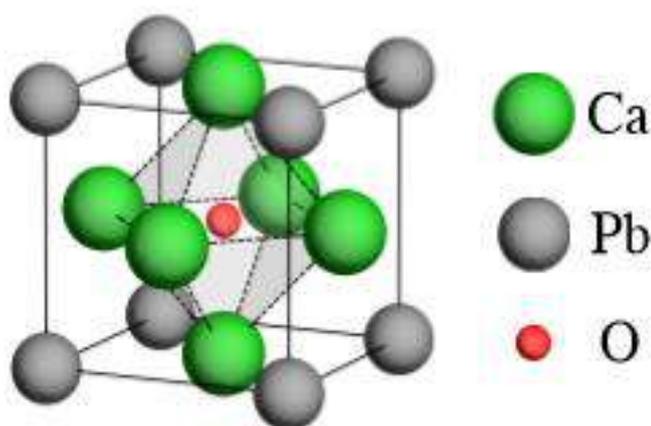
où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée para rapport à la pression.

### 2.2.1. La structure de $\text{Ca}_3\text{PbO}$

Les positions atomiques sont repérées par la multiplicité de position (multiplicité) et l'indice de Wyckoff. Une position de Wyckoff se distingue par son groupe ponctuel de symétrie. Les points appartenant à une même position de Wyckoff sont dits équivalents par symétrie. La multiplicité d'une position de Wyckoff est le nombre de points équivalents générés dans la maille par l'application de tous les éléments de symétrie du groupe d'espace. Le composé anti-pérovskite  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  cristallise dans la structure cubique d'espace  $\text{Pm-3m}$  (221). L'atome Ca occupe les positions des sommets, Pb occupe les centres des faces du cube et O occupe le centre du cube.

Tableau II-1: Positions atomiques de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  et les paramètres utilisés dans les calculs.

Atome	Wyckoff site	x	y	z	$R_{\text{MT}}$	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	Groupe d'espace	$l_{\text{max}}$	$k_{\text{max}}$	$R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$
Ca	3a	1/2	1/2	0	2.11	4.847	Pm-3m (221)	10	12	8
Pb	1b	0	0	0	2.5					
O	1c	1/2	1/2	1/2	2.11					

Figure II-1 : Structure cristalline de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ 

Après minimisation de l'énergie, les coordonnées atomiques optimales sont obtenues ainsi que la structure cristalline correspondante illustrée sur la Figure. .... La structure cubique du composé anti-pérovskite  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  est illustrée dans la figure 1. L'atome d'oxygène se trouve au centre de la maille et les sommets sont occupés par des atomes Pb, tandis que l'atome Ca occupe les centres des faces. Divers paramètres de l'état fondamental tels que les constantes du réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité B, sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  et les énergies de l'état fondamental sont calculées et listés dans le tableau 1.

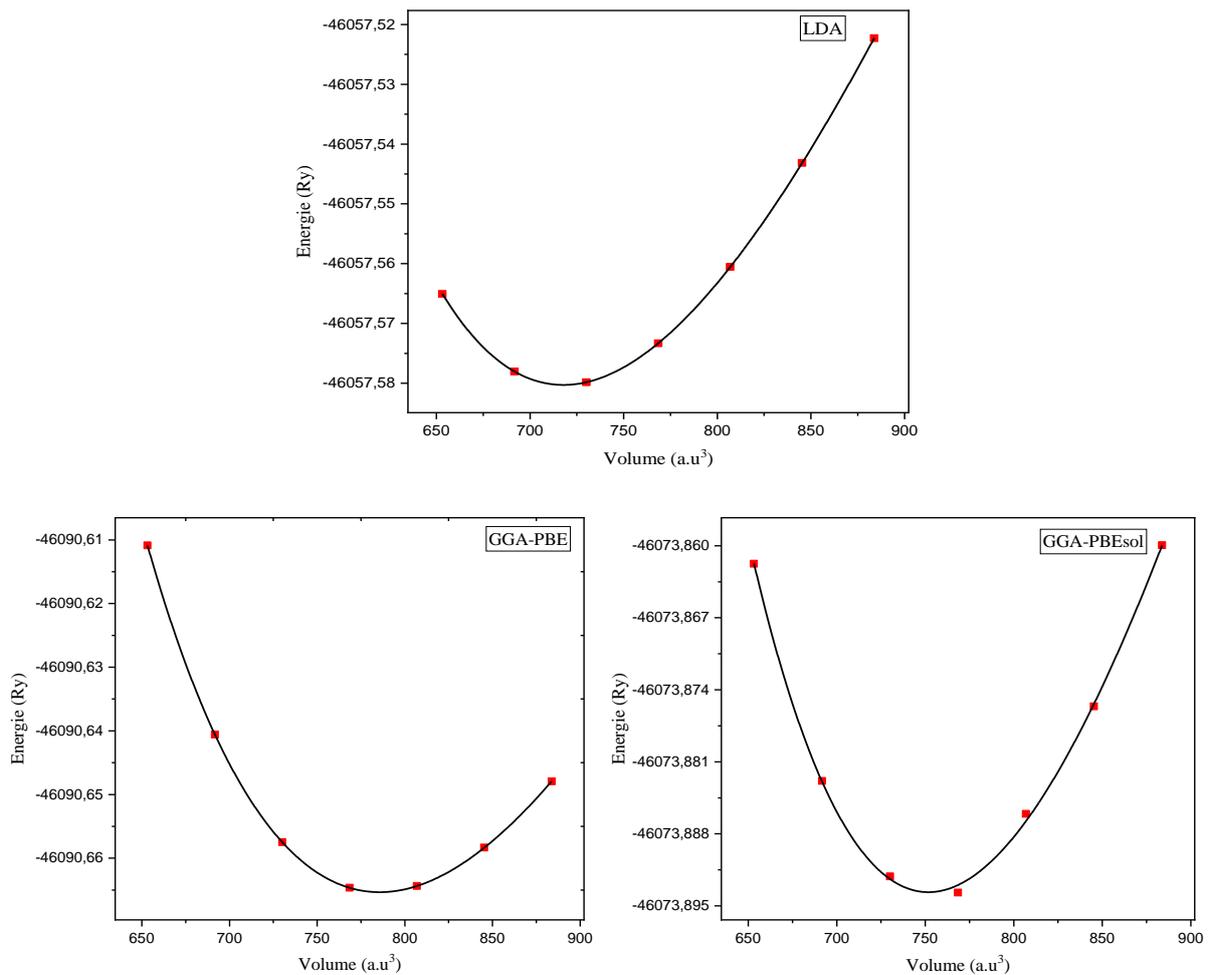


Figure II-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'anti-pérovskite Ca<sub>3</sub>PbO calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol

Le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_o$  est égale à 4.8828 et 4.8116 et 4.7381 Å calculé avec l'approximation GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA respectivement. L'approximation GGA-PBEsol donne une valeur de  $a_o$  en bon accord avec la valeur expérimentale. Les valeurs de  $B_0$  est trouvée de Ca<sub>3</sub>PbO est de 51.785 GPa très proche de celle trouvée dans la littérature. Un module de compressibilité B élevé pour Ca<sub>3</sub>PbO révèle qu'il est plus rigide et donc moins compressible. En général, une constante de réseau plus petite, conduit à un module de compressibilité plus grand et inversement. Le module de compressibilité d'une substance détermine l'incompressibilité ou la résistance à la compressibilité, alors que sa dérivée indique la pression ou la contrainte qu'un matériau peut facilement supporter. Les paramètres structuraux calculés sont cohérents les uns avec les autres et montrent la précision des calculs présentés.

Tableau II-2 : Propriétés structurales de Ca<sub>3</sub>PbO avec GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA .

Ca <sub>3</sub> PbO	Notre travail			FP-LAPW	PP-APW		EXP
	GGA-PBE	GGA-PBE-Sol	LDA	GGA-PBE	LDA	GGA-PBE	
a(Å)	4.8828	4.8116	4.7381	4.88 <sup>a</sup>	4.7309 <sup>b</sup>	4.8749 <sup>b</sup>	4.8471 <sup>b</sup>
B (GPa)	51.5796	56.8468	64.8903	49.55 <sup>a</sup>	64.59 <sup>b</sup>	51.86 <sup>b</sup>	
B <sup>o</sup>	4.3764	4.2792	4.4557	5.00 <sup>a</sup>	4.305 <sup>b</sup>	4.266 <sup>b</sup>	
Eg (eV)	0.168 (GGA PBE mBJ)			0.320 (GGA PBE mBJ)	/	/	0.176

[a] M. Hassa, I. Arshad, Q. Mahmood *Semicond. Sci. Technol.* in press, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8afe> .

[b] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran *Solid State Communications* 150 (2010) 1995–2000.

### 2.3. Propriétés élastiques

#### 2.3.1. Constantes élastiques $C_{ij}$ et quelques propriétés associées pour les monocristaux de Ca<sub>3</sub>PbO :

Les constantes élastiques de second ordre calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour le monocristal Ca<sub>3</sub>PbO sont énumérées dans le tableau 2. A notre connaissance, il s'agit d'une prédiction théorique des constantes élastiques, qui attend encore une confirmation expérimentale. On sait que les paramètres mécaniques sont directement déterminés par les caractéristiques de la force de liaison moyenne.  $C_{44}$ , qui présente la résistance à la déformation par cisaillement, est environ 50% inférieur à  $C_{11}$ , indiquant la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité  $C_{ij}$  d'où pour le cristal cubique [11], elle est donnée par :

$$\left. \begin{aligned} C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{11} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \\ C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\ C_{11} &> B > C_{12} \end{aligned} \right\} \quad \text{(II-2)}$$

Les constants élastiques obtenus de ce composé répondent à ce critère de stabilité mécanique. Ce qui suggère que la structure de Ca<sub>3</sub>PbO est mécaniquement stable.

Table II-3: L'anisotropie élastique (A), des constantes élastiques (Cij) , le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), le facteur de Lamé ( $\lambda$ ), B/G, et  $C_p$  de  $Ca_3PbO$ .

$Ca_3PbO$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	A	B	G	E	$\sigma$	$\lambda$	B/G	$C_p$
GGA-PBE	104.284	25.535	49.889	1.267	51.785	49.889	105.359	0.160	21.370	1.038	-24.354
GGA-PBEsol	116.078	27.358	53.605	1.208	56.932	53.605	115.480	0.161	23.619	1.062	-26.247
LDA	131.531	30.706	56.335	1.117	64.313	56.335	126.365	0.172	28.269	1.141	-25.629
GGA-PBE	100.70 <sup>b</sup>	26.80 <sup>b</sup>	49.01 <sup>b</sup>	1.326 <sup>b</sup>	51.44 <sup>b</sup>	43.77 <sup>b</sup>	102.29 <sup>b</sup>	0.1685 <sup>b</sup>	22.26 <sup>b</sup>	1.1752 <sup>b</sup>	-22.21
LDA	128.30 <sup>b</sup>	32.17 <sup>b</sup>	56.52 <sup>b</sup>	1.176 <sup>b</sup>	64.21 <sup>b</sup>	52.97 <sup>b</sup>	124.64 <sup>b</sup>	0.1765 <sup>b</sup>	28.90 <sup>b</sup>	1.2122 <sup>b</sup>	-24.35

[b] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran Solid State Communications 150 (2010) 1995–2000.

L'anisotropie élastique est fortement corrélée à la possibilité de développer des microfissures ou des défauts de structure au cours du processus de croissance [12]. Pour déterminer l'anisotropie élastique dans le composé étudié, nous avons calculé le facteur de Ziner A [13], défini Par

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (II-3)$$

Un matériau est isotrope si  $A = 1$  [14]. L'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique que possède le cristal. Les valeurs de A calculées du tableau 1 montrent que  $Ca_3PbO$  présentent une certaine quantité d'anisotropie élastique.

Pettifor [15] a suggéré que le caractère de liaison dans les matériaux, qui concerne également les caractéristiques de fragilité ou de ductilité, pourrait être décrit par la pression de Cauchy :  $C_p = C_{12} - C_{44}$ . Pour la liaison métallique (matériaux ductiles), la pression de Cauchy  $C_p$  est généralement positive. Pour la liaison directionnelle (matériaux fragiles),  $C_p$  est négative. Plus la valeur négative de  $C_p$  est grande, plus le caractère de liaison est directionnel. Les valeurs trouvées de  $C_p$  et listées dans le tableau 2 sont (-24.354, -26.247, -25.629) GPa en utilisant les approximations (GGA-PBE, GGA-PBEsol, LDA) respectivement. Par conséquent, selon la suggestion de Pettifor, ces valeurs reflètent le caractère de liaison directionnelle et la fragilité de phase  $Ca_3PbO$ .

Tableau II-4 : Vitesse du son longitudinale  $v_L$ , transversale  $v_t$  et moyenne  $v_m$  (en m/s) et la température de Debye  $\Theta_D$  (en K) du composé  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ .

$\text{Ca}_3\text{PbO}$	$v_L$	$v_t$	$v_m$	$\Theta_D$
GGA-PBE	4787.65	3043.52	3346.41	348.91
GGA-PBE <sub>sol</sub>	4905.37	3115.53	362.487	362.487
LDA	5039.45	3170.26	3489.86	374.978
GGA-PBE	4723 <sup>d</sup>	2982 <sup>d</sup>	3281 <sup>d</sup>	342.90 <sup>d</sup>
LDA	5004 <sup>d</sup>	3136 <sup>d</sup>	3454 <sup>d</sup>	371.91 <sup>d</sup>

[d] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran Solid State Communications 150 (2010) 1995–2000.

A partir des valeurs des constantes élastiques calculées, nous avons estimé les vitesses des ondes élastiques de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  le long des directions principales ([100], [110] et [111]) en résolvant l'équation de Christoffel [16].

L'onde longitudinale calculée ( $v_l$ ) et les deux vitesses de déformation des ondes élastiques ( $v_{T1}$  et  $v_{T2}$ ) dans les directions [100], [110] et [111] à pression nulle pour  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  sont répertoriées dans le tableau 2. Ceci nous a permis de calculer la température de Debye qui est de 348.91, 362.487 et 374.978 K calculée par les approximations GGA-PBE, GGA-PBE<sub>sol</sub> et LDA respectivement.

### 2.3.2. Paramètres élastiques et propriétés associées au $\text{Ca}_3\text{PbO}$

Pour décrire le comportement élastique d'un matériau, on détermine souvent le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G). Généralement, il est difficile de mesurer les constantes élastiques expérimentalement, parce qu'il est difficile de préparer le monocristal. Toutefois, le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G) peuvent être mesurés pour indiquer ses propriétés élastiques. Basé sur les travaux de Voigt [17], Reuss et Hill [18], la moyenne arithmétique Voigt-Reuss-Hill est fréquemment appliquée pour estimer le module mécanique des matériaux. Ces paramètres sont obtenus en utilisant les constantes  $C_{ij}$  dans le cadre de l'approximation de Voigt et de Reuss. Ainsi, le module de cisaillement (G) d'un matériau qui est la résistance à la déformation par cisaillement est un meilleur indicateur de la dureté des matériaux ioniques et covalents. B et G sont donnés par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} - 2C_{12}) \quad (\text{II-4})$$

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (\text{II-5})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{II-6})$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{II-7})$$

Les résultats obtenus sont en bon accord et les valeurs des modules de compression obtenues par l'approximation LDA et GGA-PBE très proches de celles de travail expérimental<sup>(b)</sup> (tableau 1) avec une précision de 0.16% et 0.67% respectivement. Théoriquement Le module de compressibilité (B) de Ca<sub>3</sub>PbO est d'environ 64 GPa.

Le module de Young (E) est défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation, et il est utilisé pour mesurer la rigidité du solide ; c'est à dire, plus la valeur de E est grande plus le matériau est très rigide. Le module de Young (E) de Ca<sub>3</sub>PbO est faible. Ainsi, Ca<sub>3</sub>PbO est un matériau moins rigide. Dans ce système cristallin cubique, le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), le coefficient de Lamé  $\lambda$  et la pression de Cauchy ( $C_p$ ) sont calculés selon les formules suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{II-8})$$

$$\sigma = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{II-9})$$

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)} \quad (\text{II-10})$$

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (\text{II-11})$$

Le coefficient de Poisson  $\sigma$  peut formellement prendre des valeurs comprises entre -1 et 0,5, ce qui correspond respectivement à la limite inférieure lorsque le matériau ne change pas de forme et à la limite supérieure lorsque le volume reste inchangé. Pour les systèmes avec des interactions interatomiques principalement centrales (c'est-à-dire des cristaux ioniques), la valeur de  $\sigma$  est généralement proche de 0,25 [19]. Ce rapport diminue lorsque le caractère non-central devient plus important.

Les paramètres élastiques isotropes calculés, à savoir le module de masse B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson  $\sigma$  et les constantes de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ), en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill pour Ca<sub>3</sub>PbO sont résumés dans

le tableau 3. La consistance entre l'équation d'état et les propriétés élastiques apparaît clairement lorsque l'on compare les valeurs du module de compressibilité estimées à partir de l'ajustement par l'équation d'états et celles estimées à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ . L'écart entre les deux valeurs de  $B$  ne dépasse pas 1,3% (voir tableaux 2 et 3). Cela donne une idée de la précision de nos calculs. Pour les matériaux covalents, la valeur de  $\sigma$  est petite et est au alentour de ( $\sigma = 0.1$ ). Toutes les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.19, ce qui suggère que les composés étudiés sont affectés par une certaine quantité de contributions non centrales, indiquant la présence de liaison de caractère covalent dans ces matériaux.

Selon Pugh [20], les propriétés ductiles/fragiles des matériaux pourraient être reliées empiriquement à leurs constantes élastiques par le rapport du module de masse  $B$  au module de cisaillement divisé  $G$  ( $B/G$ ). Si  $B / G > 1,75$ , le matériau se comporte de manière ductile ; sinon, le matériau est fragile. Tous les rapports  $B/G$  calculés sont inférieurs à la valeur critique proposée par Pugh, le composé  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  peut donc être classé comme matériaux fragile. La fragilité a pour conséquence une plus grande sensibilité aux chocs thermiques, le matériau ne pouvant pas dissiper efficacement les contraintes thermiques par le biais de déformations plastiques, un solide fragile ne peut donc supporter des chocs thermiques importants.

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est l'un des paramètres les plus importants pour la détermination des caractéristiques thermiques des matériaux [21,22]. En règle générale, une valeur plus élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associées plus élevées. La température de Debye peut être estimée à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  comme suit [23,24]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3nN\rho}{4\pi M} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{II-12})$$

où  $h$  est la constante de Plank,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité atomique (ou masse volumique du matériau) et  $M$  est le poids moléculaire. La vitesse moyenne du son  $v_m$  peut être calculée avec précision à partir du tenseur de constante élastique ou à l'aide d'une formule approximative [23,24]:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II-13})$$

où  $v_l$  et  $v_t$  sont les vitesses acoustiques longitudinale et transversale respectivement. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir du module de cisaillement  $G$  et du module de compressibilité  $B$  en utilisant l'équation de Navier comme suit [23,24] :

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II-14})$$

et

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II-15})$$

Les résultats pour les vitesses du son ( $v_l$ ,  $v_t$  et  $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) pour  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  sont présentés dans le tableau 4.

## 2.4. Propriétés électroniques

### 2.4.1. Structure de bandes

Comme le montre la figure 3, la structures de bandes calculée en utilisant la l'approximation GGA-PBE et en appliquant ensuite le potentiel mBJ montrent que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de symétrie  $\Gamma$ .  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  possède un faible gap direct de 0.168 eV qui en bon accord avec la valeur expérimentale. Des composés présentant une nature de gap direct peuvent être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques et photoniques efficaces [25, 26].

### 2.4.2. Densités d'états

Pour élucider la structure de bande et illustrer la composition des différents états, les densités d'états partielle (PDOS) et totale (TDOS) sont calculées pour  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  et sont tracés dans la Figure. 4. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est fixé à 0 eV. Les états semi-cœurs et de valence sont répartis sur l'intervalle d'énergie de -8 eV jusqu'au niveau de Fermi. Dans la densité totale d'états (TDOS) où les états de valence avec des pics aigus s'approchent graduellement du niveau de Fermi. D'autre part, les états de conduction suivent également un mode similaire dans la bande de conduction et se déplacent plus faiblement en énergie vers  $E_F$ , ce qui entraîne une réduction de la bande interdite. Les densités d'états partielles (PDOS) présentent. Proche des minima de la bande de conduction, une hybridation relativement forte de Pb-6p avec O-2p est observée avec une petite contribution d'états de Ca-4s. L'orbitale Pb-6p constitue principalement les maxima des bandes de valence.

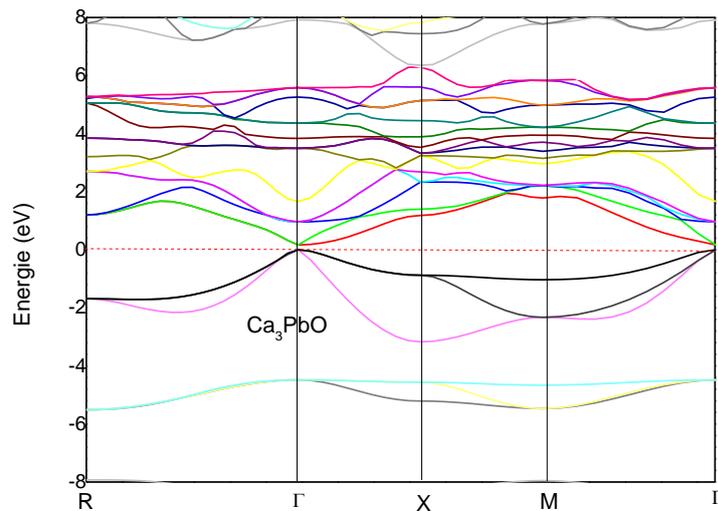


Figure II-3 : Structures de bandes de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  calculée avec l'approximation (GGA-PBE-mBJ)

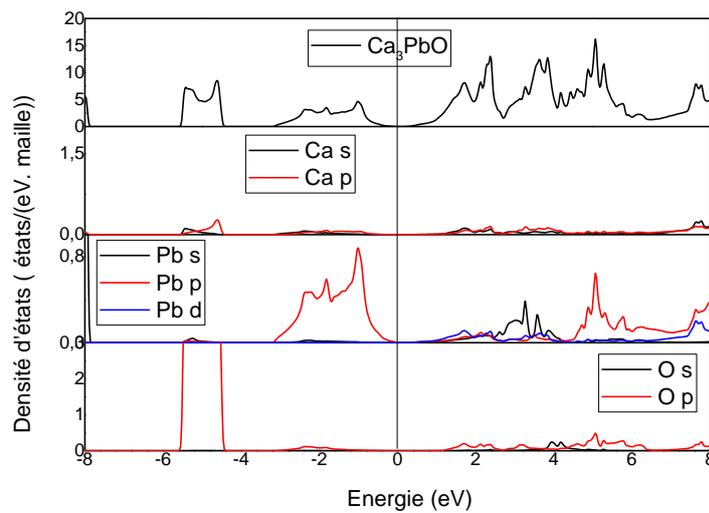


Figure II-4: Densités d'états partielles et totale de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  calculées avec l'approximation (GGA-PBE-mBJ)

## 2.5. Propriétés thermodynamiques

Nous avons calculé des paramètres thermodynamiques telles que le coefficient de dilatation thermique, les chaleurs spécifiques, la température de Debye, et le paramètre de Grüneisen à différentes températures. Comme il n'existe aucune valeur expérimentale pour

vérifier ces propriétés thermiques de ce cristal, nous n'avons pas pu comparer nos résultats obtenus.

### 2.5.1. Coefficient de dilatation thermodynamiques

La figure 5 illustre la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température à pression nulle. Pour les basses températures, le coefficient  $\alpha$  augmente avec l'augmentation de la température et commence graduellement à prendre une tendance linéaire pour des hautes températures. Cette quantité présente une forte augmentation jusqu'à 200 K qui est due à l'approximation anharmonique du modèle de Debye utilisé.

### 2.5.2. Capacités calorifiques

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance fournit non seulement des informations sur les propriétés vibrationnelles mais aussi sur les éventuelles applications. La figure 6 représente les variations de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  et à pression constante  $C_p$  en fonction de la température de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  à pression nulle. A basses températures  $C_v$  est proportionnelle à  $T^3$ . A haute température,  $C_v$  tend vers la limite de Dulong et Petit [25].

. Pour des températures intermédiaires, cependant, la dépendance de  $C_v$  en  $T$  est gouvernée par les détails des vibrations des atomes.  $C_v$  indique une forte augmentation jusqu'à 200 K qui est due à l'approximation quasi-harmonique du modèle de Debye utilisé. Cependant, à des températures plus élevées, l'effet anharmonique sur  $C_v$  disparaît, et  $C_v$  adopte la limite de Dulong et Petit où  $C_v(T)=3R$  qui est commune pour tous les solides à haute température.

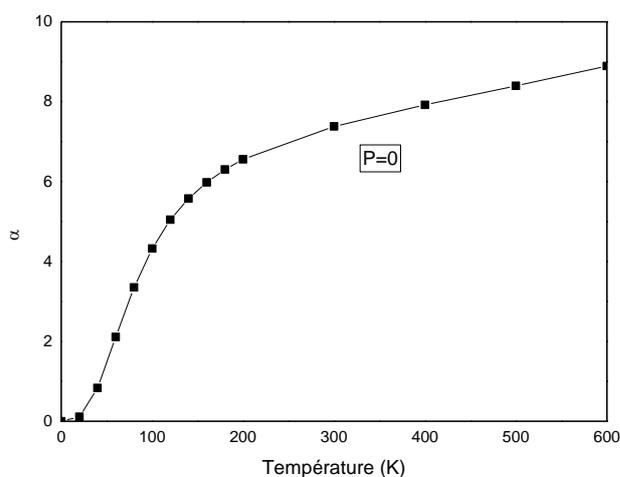


Figure II-5 : Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$

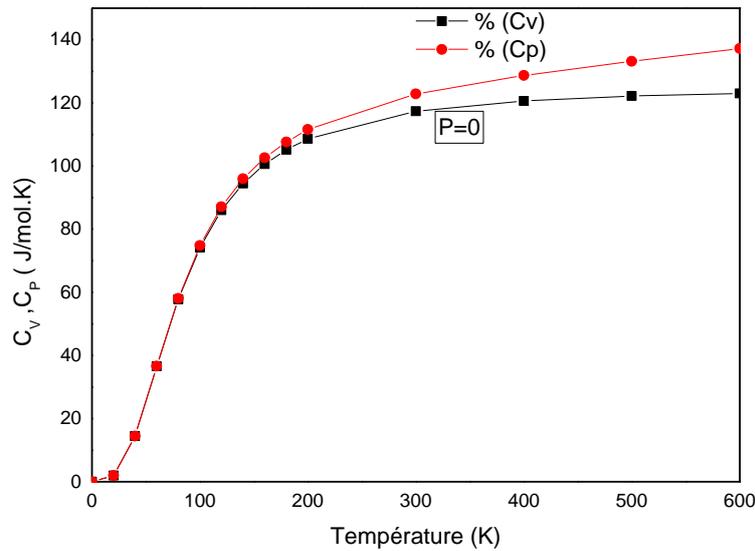


Figure II-6 : Variations des chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante en fonction de la température de  $\text{Ca}_3\text{PbO}$

### 2.5.3. Température de Debye

La figure 7 représente la dépendance de la température de Debye  $\theta_D$  à la température. On peut voir que  $\theta_D$  diminue linéairement à mesure que la température augmente. Ainsi, Comme la température augmente, la vibration des atomes dans le cristal diminue, ce qui diminue la vitesse moyenne des phonons et par conséquent, la température de Debye. Il est également montré qu'à très basse température,  $\theta_D$  est presque constante. Notre  $\theta_D$  calculée à pression zéro et température zéro obtenue par le programme GIBBS est égal à 342.59 K pour  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ , ce qui est en bon accord avec les valeurs calculées avec précision en termes de constantes élastiques (Tableau 3). Cela pourrait indiquer que le modèle de Debye quasi-harmonique est une alternative raisonnable pour prendre en compte les effets thermiques sans tâche coûteuse en temps de calcul.

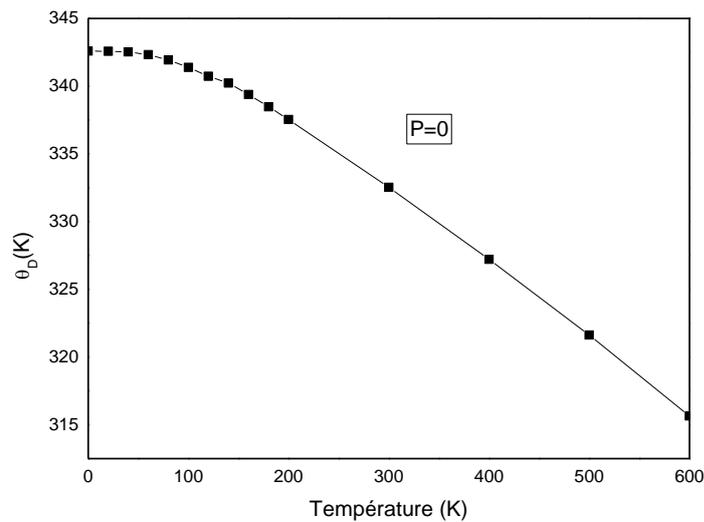


Figure II-7 : Variations de la température de Debye en fonction de la température de  $CA_3PbO$

#### 2.5.4. Le paramètre de Grüneisen

La figure 8 montre que le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  est proportionnel à la température avec certaines constantes dépendantes des propriétés du matériau.

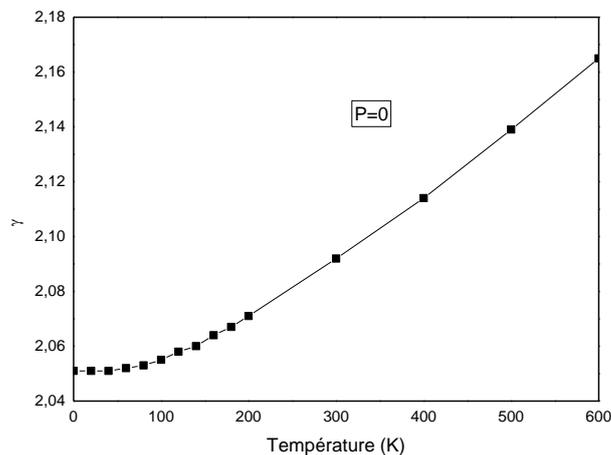


Figure II-8 : Variations du Le paramètre de Grüneisen en fonction de la température de  $CA_3PbO$

## Conclusion

Pour résumer, nous avons effectué des calculs premiers principes le composé antiperovskite cubique sur  $\text{Ca}_3\text{PbO}$ . Les propriétés structurales et élastiques, électroniques et thermodynamique sont été calculées en utilisant la méthode des ondes plane augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) et en utilisant le code de calcul WIEN2k. le potentiel d'échange et de corrélation est traité par les trois différentes approximations : GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA. Pour les propriétés électroniques et afin d'obtenir un gap comparable au gap expérimental, la correction TB-mBJ à été ajoutée à l'approximation GGA-PBEsol. Les paramètres de réseau optimisés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales; ce qui valide la méthode utilisée. Le comportement mécanique a été étudié et discuté pour une pression nulle. Pour le matériau  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  considérés, le module de compressibilité et sa dérivée calculée à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  a une proche de celle estimée à partir de l'équation d'état. En analysant les rapports B/G calculés de ce composé, nous avons conclu qu'il peut être classé comme matériau. Nous avons prédit les vitesses du son et les températures de Debye pour le composé  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  présentent une certaine anisotropie. A travers le modèle quasi-harmonique de Debye, les dépendances de la capacité calorifique et de la température de Debye par rapport à la température ont été étudiées. La valeur de la température de Debye calculées à zéro pression et zéro température en utilisant ce modèle sont en bon accord avec celle calculée en utilisant les constantes élastiques. Le paramètre de Grüneisen ainsi que le Coefficient de dilatation thermodynamiques ont été également étudiés. La présente étude serait utile pour de futures expériences et calculs théoriques.

**Références**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
- [2]- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [5] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [6]F.Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter **19** (2007) 196208. ]
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [8] V. Milman, M.C. Warren, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 241.,27 A. Bouhemadou, R. Khenata, J. Appl. Phys. 102 (2007) 043528.
- [9]- M.A. Blonco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Comm. 158 (2004) 57.
- [10]-F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244
- [11] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, Naukova Dumka, Kiev, 1983, pp. 60–180.
- [12] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral. 82 (1997) 51.
- [13] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [14] Robert E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, 2005.
- [15] D. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.
- [16] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral. 82 (1997) 51.
- [17] W. Voigt, Lehrburch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [18] R. Hill, J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 357.
- [19] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.
- 20] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [21] Robert E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, 2005.
- [22] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L.

Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.

[23] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles*, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195–210. (Chapter 9).

[24] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.

[25] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

L'étude des matériaux antipérovskites est d'une grande importance, ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques du composé antipérovskite  $CA_3PbO$ . L'étude est effectuée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT (*Density Functional Theory*) et, d'autre part, le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec les approximations du gradient généralisé (GGA) et de la densité locale.

La simulation des propriétés structurales montrent que les paramètres optimisés du réseau sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Les propriétés électroniques montrent que le matériau est de type semiconducteur à faible gap direct, ce qui est en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques présents en littérature. En général, les valeurs des paramètres structuraux obtenues par GGA-PBEsol sont également en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

Le comportement mécanique a été étudié et discuté à pression nulle. Pour notre matériau considéré, nous avons évalué les constants élastiques. Le module de compressibilité et sa dérivée ainsi que les constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$  ont presque les mêmes valeurs que celles estimées à partir de l'équation d'état. nous avons calculé à partir des constantes élastiques de la structures antiperovskite de notre matériau, les paramètres mécaniques caractérisant ces matériaux, tels que : le module de Young, le coefficient de Poisson, l'indice de ductilité de Pugh, le module de compressibilité, le module de cisaillement et l'anisotropie élastique. En analysant les rapports B/G calculés de ce composé, nous avons conclu que ce matériau peut être classé comme matériau fragile. Il a été trouvé aussi que la liaison entre les atomes est de type ionique.

Nous avons prédit les vitesses du son et les températures de Debye pour le composés  $Ca_3PbO$  qui présente une certaine anisotropie moins. Les propriétés élastiques montrent que les deux matériaux sont de nature anisotrope, fragile et que la liaison entre les atomes est de type ionique.

À travers le modèle quasi harmonique de Debye, les dépendances de la constante de réseau, du module de compressibilité, la capacité thermique et la température de Debye de la température et la pression ont été étudiés. Les valeurs calculées de la température de Debye à zéro pression et zéro température en utilisant ce modèle sont en bon accord avec celle calculé en utilisant les constantes élastiques. La présente étude serait utile pour de futures investigations expérimentales et théoriques.

# Annexe

## A-1. Propriétés élastiques

### A-1.1. Les contraintes

Les propriétés mécaniques d'un cristal telles que la rigidité, l'anisotropie, les modules d'Young et de cisaillement  $E$  et  $G$ , ainsi que le coefficient de poisson  $\nu$  qui sont des paramètres importants peuvent être déterminés par la connaissance des constantes élastiques du matériau.

Si on applique une contrainte, c'est-à-dire une force sur matériaux de forme parallélépipédique, alors les composantes de contraintes  $\sigma_{ij}$  peuvent être définies comme suit :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

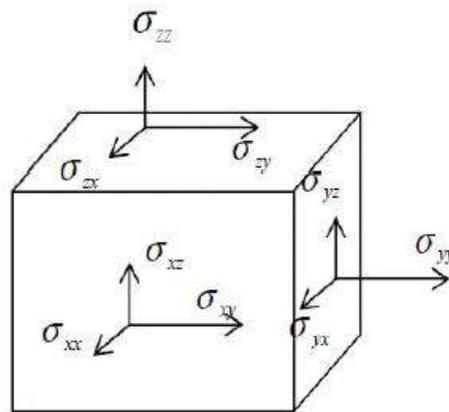
Dans cette notation l'indice ( $i$ ) correspond à la direction de la force sur la face ( $j$ ). Par exemple la contrainte  $\sigma_{xz}$  est la force appliquée dans la direction  $x$  sur une surface unitaire d'un plan dont la normale est  $z$ . Le tenseur de contraintes est symétrique, il comporte neuf composantes, dont six sont indépendantes :  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$

Les neuf composantes  $\sigma_{ij}$  constituent un tenseur de contraintes d'ordre deux. Selon la notation de Voigt et du fait de cette symétrie, on peut écrire le tenseur comme un vecteur, ou  $\sigma_1 = \sigma_{xx}$ ,  $\sigma_2 = \sigma_{yy}$ ,  $\sigma_3 = \sigma_{zz}$ ,  $\sigma_4 = \sigma_{yz}$ ,  $\sigma_5 = \sigma_{zx}$ ,  $\sigma_6 = \sigma_{xy}$

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

ou

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$



**Figure I-4:** Composantes normales et tangentielle d'un tenseur de contraintes [1].

### A-1.2 Les déformations

La déformation est le changement du volume et la forme du corps solide sous l'effet des forces appliquées [2]. La mesure de la déformation est généralement effectuée à partir d'un état initial du corps où aucune force ne lui est appliquée. La déformation est un tenseur de rang deux :

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Les composantes diagonales donnent les allongements ou les compressions, les autres composantes correspondent à la déformation de cisaillement. Le tenseur de déformation est symétrique ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ), il comporte neuf composantes, dont six sont indépendantes. En notation de Voigt, le tenseur des déformations devient un vecteur de 6 composantes.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = \varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = \varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

### A-1.3 Elasticité

Lorsqu'on applique une contrainte sur un solide, ce dernier répond par le biais de son élasticité qui décrit les déformations. La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations seulement et selon laquelle le tenseur des déformations  $\sigma$  est proportionnelle au

tenseur des contraintes  $\varepsilon$ . Le coefficient de proportionnalité est le tenseur des rigidités ou des constantes de rigidité  $C_i : C_{ijkl}$  où  $i, j, k$ , et  $l$  varient de 1 à 3 tel que :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{A.4})$$

Les  $C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$  sont appelées modules d'élasticité ont les dimensions d'une [force]/ [surface] ou d'une [énergie] / [volume]. Ce tenseur  $C_{ijkl}$  de rang 4 est constitué de 81 termes initialement : les constantes de rigidité  $C$ . Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font réduire ce tenseur  $C_{ijkl}$  à une matrice  $C_{ij}$  6×6 (notation de Voigt).

Donc le tenseur des constantes élastique devient un tenseur de rang 2 à 36 composantes :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{44} \\ 2\varepsilon_{55} \\ 2\varepsilon_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

La loi de Hooke s'exprime dans la notation de Voigt alors :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{A.6})$$

Tableau I.1 : notation de Voigt (matricielle)

Notation tensorielle	$xx$	$yy$	$zz$	$yz$	$xz$	$xy$
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Les matériaux à symétrie cubique sont caractérisés par 3 constantes élastiques indépendantes: le tenseur des constantes élastiques se réduit à:

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}$$

#### A-1.4. Modules élastiques

##### A-1.4.1. Module de compression

L'énergie requise pour produire la déformation du volume dans les solides s'appelle le module de compression. Il donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. Il est donné par la relation suivante [4] :

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{A.8})$$

où  $V$  est le volume de la maille élémentaire,  $E(V)$  est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume  $V$ , et  $P(V)$  est la pression nécessaire pour maintenir la maille élémentaire au volume  $V$ . Le module de compression peut être aussi exprimé en fonction des constantes élastiques par les trois approximations suivantes:

- Approximation de Voigt : dans cette approximation la déformation est uniforme [5] :

$$B^V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (\text{A1.9})$$

- Approximation de Reuss : dans cette approximation c'est la contrainte qui est distribuée uniformément dans le cristal [5] :

$$B^R = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad (\text{A.10})$$

où les  $S_{ij}$  sont les constants élastiques de cisaillement.

- Approximation de Hill : Hill prend la moyenne des deux approximations précédentes [6] :

$$B^{Hill} = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (\text{A.11})$$

##### A-1.4.2 Module de cisaillement

Par définition le module de cisaillement ou module de glissement ou encore module de Coulomb ( $G$ ) est la constante qui caractérise la déformation causée par la contrainte de cisaillement pour un matériau élastique isotrope [5]. Son expression s'écrit en fonction des constantes élastiques et est donnée par [7] :

$$G^V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{12} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (\text{A.12})$$

$$G^R = 15[4(S_{11} + S_{12} + C_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

$$G^{Hill} = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (\text{A.14})$$

### A-1.4.3 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson,  $\sigma$ , mesure le degré auquel le matériau se comprime (rétrécit) ou se dilate perpendiculairement à la direction d'une contrainte unidirectionnelle appliquée. Il donne le rapport entre l'allongement relatif transversal et l'allongement longitudinal [5]. Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope. Le coefficient de Poisson est toujours inférieur ou égal à 1/2. S'il est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible.

Le coefficient de Poisson est lié aux modules d'élasticités par les expressions suivantes [5,6] :

$$\sigma^V = \frac{1}{2} \left( \frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right) \quad (\text{A.15})$$

$$\sigma^R = \frac{1}{2} \left( \frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$\sigma^{Hill} = \frac{\sigma^V + \sigma^R}{2} \quad (\text{A.17})$$

### A-1.4.4 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité,  $E$ , est la grandeur qui permet de caractériser la rigidité ou la résistance d'un matériau à une déformation élastique uni axiale [5]. Son expression en fonction des constantes élastiques est donnée par [6,7] :

$$E^V = 2G^V(1 + \sigma^V) \quad (\text{A.18})$$

$$E^R = 2G^R(1 + \sigma^R) \quad (\text{A.19})$$

$$E^{Hill} = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (\text{A.20})$$

**Remarque :** Toutes les relations proposées par les trois approximations précédentes sont valables pour n'importe quel système cristallin.

## A-2. Propriétés thermodynamiques

### A-2.1. Température de Debye :

La température de Debye [8] est la température seuil au bout de laquelle l'amplitude et la fréquence des atomes en vibration atteignent leurs valeurs maximales. La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique des solides. La signification de la température de Debye réside dans l'image plus grande du modèle de Debye, qui est essentiellement un analogue à l'état solide de la loi de Planck où nous modélisons les vibrations atomiques qui résultent seulement des modes acoustiques dans les phonons dans un solide de la même manière que le rayonnement dans un gaz photonique. La température de Debye dépend de quelques propriétés physiques en particulier la chaleur spécifique et la température de fusion. D'autre part elle est aussi liée aux constantes élastiques du solide. Ainsi, la température de Debye obtenue par les constantes élastiques devrait être égale à celle obtenue par la chaleur spécifique, la température de fusion. Elle intervient dans le modèle de Debye et à pour expression [9] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ \left( \frac{6\pi^2 N v_m^3}{V} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{A.21})$$

Où  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , avec  $h$  : est la constante de Planck,  $k_B$  : est la constante de Boltzmann,  $\omega_D$  : est la fréquence de Debye,  $N$  : le nombre total d'atomes dans le solide,  $V$  : est le volume de solide cristallin,  $v_m$  est la vitesse moyenne des ondes élastiques ou du son donnée par l'équation de Navier [10] :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{A.22})$$

où  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastique longitudinales, et transversales et sont données en fonction du module de rigidité  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et la densité cristalline  $= \frac{M}{V}$ , par les expressions suivantes [10] :

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{A.23})$$

### A-2.2. Dilatation thermique

La notion de température traduit le degré d'agitation des particules qui composent une substance. Une température élevée correspond à un mouvement de vibration de grande amplitude

des ces particules. En conséquence, la distance moyenne séparant les atomes (ou molécules) d'une substance augmentent conduisant à une augmentation du volume. Ce phénomène s'appelle la dilatation thermique des corps. La dilatation linéaire (longueur, largeur, ou épaisseur) est la variation dans une seule dimension d'un solide.

Pour les très basses températures, l'énergie potentielle entre les atomes d'une paire est de forme quadratique c'est-à-dire harmonique, quand la température commence à augmenter, le caractère harmonique des vibrations disparaît et les termes anharmoniques de l'énergie potentielle vont prendre de l'ampleur et conduisent à la dilatation thermique.

La dilatation thermique du solide est une déformation qui est proportionnelle à la variation de température  $T$  et qui peut être exprimé par un tenseur de dilatation thermique  $\alpha_{ij}$  selon la relation suivante [11]:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (\text{A.24})$$

$\varepsilon_{ij}$  est la déformation

$\alpha_{ij}$ : sont les coefficients de la dilatation thermique.

$\Delta T$ : Est la variation de la température.

### A-2.3.Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong-Petit, est nommée d'après les physiciens français Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit qui ont proposée en 1819, expression de la capacité calorifique spécifique de certains éléments chimiques. C'est une loi empirique selon laquelle la capacité calorifique massique pour un certain nombre d'éléments à une température de 25° est proche d'une valeur constante égale à 3R (R est la constante des gaz parfaits), soit 25 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Pour la plupart des éléments, La capacité calorifique molaire à 25 °C est comprise entre 2,8 R et 3,4 R. A une température donnée, la chaleur spécifique est exprimée en fonction de la température de debye. Dans l'approximation harmonique et à basse température, la chaleur spécifique s'écrit sous la forme [12,13].

$$C_V = 234nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (\text{A.25})$$

$n$  est le nombre d'atomes de l'échantillon.  $T$  est la température.

#### A-2.4.L'approximation quasi-harmonique

L'équation d'état (EOS) d'un système est une relation qui relie les variables d'état macroscopique qui caractérisent ce système tels que la pression  $P$ , la température  $T$  et le volume  $V$ . Le comportement d'une phase cristalline donnée est régi par son équation d'état ainsi que son potentiel chimique  $\mu$  (équivalent à la fonction molaire de Gibbs  $G_m$ ) qui contrôle la stabilité et la transition de la phase.

Théoriquement, pour la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique. Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe  $T$  et subit une pression hydrostatique constante  $P$ , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [14].

Dans notre étude, les propriétés thermiques sont déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [15], cette approximation, mise en œuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (énergie non équilibrée de Gibbs)  $G^*(V, P, T)$  est exprimée comme suit:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V), T] \quad (\text{A.26})$$

où  $E(V)$  est l'énergie totale pour la cellule unitaire,  $PV$  correspond à la condition de la pression hydrostatique constante,  $\theta_D(V)$  est la température de Debye, et  $A_{vib}$  est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [16,17] comme suit

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nk_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{A.27})$$

où  $n$  est le nombre d'atomes par cellule unitaire,  $D(\theta/T)$  représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope,  $\theta_D$  est donné par [16] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{A.28})$$

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.  $B_S$ : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye,  $B_S$  est le module de compressibilité isotherme  $B_T$ , approximé par la compressibilité statique [15]:

$$B_S \approx B(V) = V \left( \frac{d^2}{dV^2} \right) \quad (\text{A.29})$$

$f(\sigma)$  est définie dans les références [15-18],  $\sigma$  est le coefficient de Poisson et est pris égale à 0.25 [19]. La quantité  $f(\sigma)$  est donnée par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \cdot \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{A.30})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs  $G^*(V,P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume V.

$$\left[ \frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{A.31})$$

La capacité calorifique  $C_V$ , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par les expressions suivantes [20] :

$$C_V = 3nk_B T \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\frac{3\theta_D}{T}}{e^{-\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{A.32})$$

$$S = nk_B \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) \right] \quad (\text{A.33})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{A.34})$$

où  $\gamma$  est le paramètre de Grueisen, qui est défini comme suit [20] :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D(V)}{\partial \ln V} \quad (\text{A.35})$$

**Conclusion**

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur de modèle de quasi-harmonique de Debye.

La température de Debye est un paramètre fondamental important fortement lié aux autres propriétés physique en particulier : la chaleur spécifique et la température de fusion.

L'approximation quasi-harmonique est un modèle basé sur les phonons de la physique à l'état solide utilisé pour décrire les effets thermiques dépendants du volume et l'énergie total, tels que la dilatation thermique. Il est basé sur l'hypothèse que l'approximation harmonique est valable pour chaque valeur de la constante de réseau, qui doit être considérée comme un paramètre ajustable.

L'approximation quasi-harmonique se développe sur le modèle de phonon harmonique de la dynamique du réseau. Le modèle des phonons harmoniques indique que toutes les forces interatomiques sont purement harmoniques, mais un tel modèle est insuffisant pour expliquer la dilatation thermique, car la distance d'équilibre entre les atomes dans un tel modèle est indépendante de la température.

**References**

- [1] R.E.NEWNHAM. Properties of materials, anisotropy, symmetry, structure. OXFORD University Press, 2005.
- [2] C. KITTEL. Introduction to solid State physics, 8th edition (John Wiley et sons, NEWYORK, 2005).
- [3] C.KITTEL. Introduction à la physique de l'état solide .DUNOD. (1972)
- [4] C.MALGRANGE ,CRISTINAN RICOLLEAU, Françoie Lefaucheu .Symétries et propriétés physique des cristaux .CNRS édition 2011.
- [5] A. Ayoub .Thèse de Doctorat : Etude ab initio et dynmique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la witherite sous hautes pressions. Université des sciences et technologies de LILLE 1,2011.
- [6] R.HILL, PROC . Phys .Soc . LONDON A65 ,349 (1952).
- [7] O. BECKSTEIN, J.E.KLEPEIS, G.L.W.HART, O.PANKRA TOV,Phys .Rev ,B 63,134112 (2001).
- [8]N. Bioud, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf ,M'sila,(2017).
- [9] J. D. Patterson, B. C. Bailey, Solid-Stat Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg(2007).
- [10] A. Mouhemadou, Braz. J .of Phys. 40(1), 52(2010).
- [11] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A.Arais
- [12]N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics,8<sup>th</sup>ed, Saunders College Publishing (1976).
- [13]C. Kittel, Introduction to solid state Physique, 8<sup>th</sup> edition, Johen Wiley & Sons, New York (2005).
- [14] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, (1971).
- [15] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Compute. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [16] M.A. Blanco, A. MartinPendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem.368 (1996) 245.
- [17] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. MartinPendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [18] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [19] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford, (2000), 39.
- [20] S. Lamraoui, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).