



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Larbi Tébessi–Tébessa-

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والبيئة  
FSES NV  
E=mc<sup>2</sup>  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

N° d'ordre : .....

Série : .....

## Mémoire

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Option : Physique de la Matière Condensée

Thème:

# Etude de premier principe des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composées ScAs et ScSb

Présenté par:

❖ Nour Elyakine ALI

❖ Loubna ABDELMALEK

Devant le jury :

Labidi HERISSI	MCA	U. Tébessa	Président
Yassine CHAUCHE	MCA	U. Tébessa	Rapporteur
Fadila SERDOUK	MCA	U. Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 24 /06/2021



## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Ali Noureddine / Abdelmalek Zoubra*

Régulièrement inscrit(e) en Master au département : *science de la matière*

N° de carte d'étudiant : *16/34023062, 15/34028939*

Année universitaire : *2020 / 2021*

Domaine : *physique de la matière*

Filière : *physique*

Spécialité : *physique de la matière condensée*

Intitulé du mémoire : *Etude de premier principe des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composés S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>As et S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>6</sub>*



Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

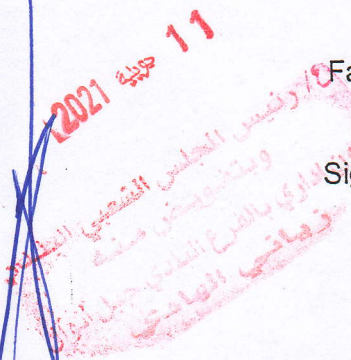
### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : *11/07/2021*

Signature de l'étudiant(e) :





Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

Année universitaire 2020/2021



## Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidat(s) :

Nom et prénom du candidat : Abdelkader Elgaskino Abdelmalek Zaoum

Intitulé du Sujet : Etude de premier principe des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composés  $S_c A_4$  et  $S_c S_6$

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Labidi Herissi

Grade : MCA

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du Mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

~~.....~~

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

~~.....~~

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le 11/07/2021

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Labidi Herissi

# *Remerciement*

*Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Mr docteur Yassine Chaouche, Maitre des conférences "A" à l'université Larbi Tébessi de Tébessa Tébessa, pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien qui furent précieux et son encouragement m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.*

*J'aimerais remercier Dr. Serdouk Fadila Maitre des conférences "A" à l'université de Tébessa, qui a accepté de faire partie de ce comité et d'examiner notre travail.*

*Il nous est aussi très agréable de remercier Dr. Herissi Labidi Maitre des conférences "A" à l'université de Tébessa, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre mémoire.*

*Le fait que ces lignes et ces mots ne suffiront pas à mentionner toutes les personnes que nous ont soutenues tout au long de notre formation et notre recherche et ont mentionné leur préférence pour nous.*

*Nous offrons nos remerciements à tous ceux qui ont été privilégiés dans notre éducation et notre soutien formation Les enseignant de Physique de Tébessa.*

*Nour Elyakine et Loubna*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes grands-parents*

*À mon père.*

*Très chère maman.*

*Mes frères : Nacer Amine, Moad, Adem, Asma.*

*Mon fiancé*

*Pour toute ma famille.*

*Ma chère amie Bouthaina*

*Tous mes amis*

*Pour tous les chercheurs et les étudiants*

*Nour Elyakine*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A celle m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon*

*Bonheur et ma réussite, à ma mère ...*

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a*

*Veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*A mon frère mes sœurs et mes amis A toute ma famille*

*A tous ceux qu'il m'a enseignés durant mon étude je suis particulièrement ma*

*Encadrant*

*A tous ceux qui sont chères proches de mon cœur, et à tous ceux qui m'aiment et qui*

*aurait voulu partager ma joie.*

*loubna*

## أول دراسة مبدئية للخصائص الديناميكية والترموديناميكية للمركبات ScSb و ScAs

### ملخص

في مذكرتنا هذه، قمنا بدراسة نظرية حول الخصائص البنيوية الديناميكية و الترموديناميكية للمركبات ScAs و ScSb في الطور كلور الصوديوم (B1)، حيث استخدمنا طرق المبدأ الأول (abinitio) بالاعتماد على طريقة الجهد الكاذب (pseudo-potential) و تقريب التدرج المعمم (GGA) في اطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT.

قمنا في هذا العمل، بحساب ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومشتقه الاول في الطور B1 بمساعدة معادلة مارناغان، اذ ان نتائجنا توافقت مع القيم التجريبية و النظرية المحسوبة سابقا.

كما قمنا بدراسة الخصائص الديناميكية و الترموديناميكية باستخدام DFPT، وجدنا ان مركبات السكندسيوم التي تنتمي الى النظام المكعب Fm3m في جميع أنحاء منطقة بريلوان لها ستة انماط اهتزازية، كما قمنا بحساب الخصائص الترموديناميكية مثل الحرارة النوعية، الانتروبي، الطاقة الداخلية و الطاقة الحرة بدلالة درجة الحرارة للمركبات ScAs و ScSb في الطور كلور الصوديوم (B1).

**الكلمات المفتاحية:** المركبات ScAs, ScSb , نظرية الكثافة الوظيفية, تقريب التدرج المعمم, الجهد الكاذب , الخصائص الديناميكية الخصائص الترموديناميكية الحرارة النوعية، الانتروبي، الطاقة الداخلية , الطاقة الحرة بدلالة درجة الحرارة.

# Etude de premier principe des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composées ScAs et ScSb

## Résumé

Dans notre mémoire ,nous avons mené une étude théorique sur les propriétés structurales dynamiques et thermodynamiques des composés ScAs et ScSb en phase NaCl(  $B_1$ ) où nous avons utilisé la méthode de premier principes ab initio basées sur la méthode des pseudo -potentiel et l'approximation généralisée du gradient (GGA ) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle DFT . Nous avons effectué le calcul de la constante du réseau et du coefficient de compressibilité et sa première dérivée en phase  $B_1$  à l'aide de l'équation de Marnaghan, nos résultats concordent avec les valeurs expérimentales et théoriques précédemment calculées. Nous avons également étudié les propriétés dynamiques et thermodynamiques en utilisant DFPT et nous avons constaté que les composés de scandium appartenant au système cubique  $Fm3m$  dans la région de **Brillouin** ont six modes de vibration, aussi nous avons calculé les propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique , l'entropie , l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour les composés ScAs et ScSb dans phase NaCl (  $B_1$ ).

**Les mots clés :** les composés ScAs et ScSb, la théorie de la densité fonctionnelle DFT, l'approximation généralisée du gradient (GGA), pseudo -potentiel , les propriétés dynamiques et thermodynamiques , la chaleur spécifique , l'entropie , l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température .



# **First principle study of the dynamic and thermodynamic properties of ScAs and ScSb compounds**

## **Abstract**

In this work, we investigate a theoretical study on the structural, dynamic and thermodynamic properties of ScAs and ScSb compounds in NaCl (B1) phase which we used the first principles calculations abinitio based on the pseudo potential and gradient generalized approximation GGA within the framework of the theory of functional density DFT. We have calculated the lattice constant and the bulk modulus and its first derivative in phase B1 using the Murnaghan equation, our results agree with the previously calculated experimental and theoretical values. We also studied the dynamic and thermodynamic properties using DFPT and we found that scandium compounds in the space group of Fm3m cubic system in the Brillouin zone have six vibration modes, also we calculated the thermodynamic properties such as specific heat, entropy, internal energy and free energy versus of temperature for ScAs and ScSb compounds in NaCl phase ( B1 ).

**Key words:** ScAs and ScSb compounds, the theory of functional density DFT, gradient generalized approximation GGA, the pseudo potential, the dynamic and thermodynamic properties, specific heat, entropy, internal energy and free energy versus of temperature.

## Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
Figure.I.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham	11
Figure.II.1	Pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	14
Figure.III.1	Structure cristalline du chlorure du sodium NaCl (B1).	20
Figure.III.2	Structure cristalline du chlorure du Césium CsCl (B2).	21
Figure.III.3	Calcul des spectres des phonons des composés ScX(X= As, Sb) dans la phase B1	25
Figure.III.4	L'énergie libre en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)	27
Figure.III.5	L'énergie interne en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)	28
Figure.III.6	L'entropie en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb).	29
Figure.III.7	La capacité calorifique en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)	30

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableaux.III.1	Le paramètre du réseau (Å) et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée pour le composé ScX (X= As, Sb) dans la phase B1.	23

## Liste des Formules symboliques

$\hat{H}$  : l'opérateur d'hamiltonien.

$E$  : l'énergie du système.

$\Psi$  : la fonction d'onde.

$i$  : l'unité imaginaire.

$h$  : constante de Planck.

$\nabla$  : le vecteur gradient.

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$  : l'énergie potentielle d'interaction (électrons-électrons).

$V_{n-n}$  : l'énergie potentielle d'interaction (noyaux- noyaux).

$V_{e-n}$  : l'énergie potentielle d'interaction (électrons –noyaux).

$m_e$  : la masse de l'électron.

$M_A$  : la masse de noyau.

$Z_A$  : la charge de noyaux  $\alpha$ .

$Z_B$  : la charge de noyaux  $\beta$ .

$\nabla^2$  : Laplacien.

$V_{ext}(r)$  : le potentiel extérieur.

$\rho_0(r)$  : la densité électronique de l'état fondamentale.

$E_0$  : l'énergie de l'état fondamental.

$T[\rho]$  : L'énergie cinétique du système.

$V_H$  : Le potentiel de Hartree.

$E_{XC}[\rho]$  : La fonctionnelle d'échange.

$\epsilon_{XC}[\rho(r)]$  : L'énergie d'échange

$R_{n,l}$  : la partie radiale .

$Y_{l,m}$  : les harmoniques sphériques.

*PS : pseudo-potentiel.*

*AE : tous les électrons.*

*$\Delta F$  : L'énergie libre.*

*$\Delta E$  : L'énergie interne.*

*S : L'entropie.*

*$C_V$  : La capacité calorifique à volume constante*

*Abréviations*

*DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.*

*DFPT : Théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité.*

*LDA : Approximation de la densité locale.*

*GGA : Approximation du gradient généralisé.*

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Cadre théorique</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. L'équation de Schrödinger.....	3
I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.2.2. L'approximation de Hartree .....	5
I.2.3. L'approximation de Hartree-Fock.....	6
I.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) .....	7
I.3.1. Le modèle de Thomas-Fermi.....	7
I.3.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	7
I.4. Les équations de Kohn et Sham .....	8
I.5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation .....	9
I.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA) .....	9
I.5.2. Approximation du Gradient Généralisé(GGA) .....	10
I.6. La théorie des vibrations de réseau .....	10
I.7. Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité .....	10
I.7.1. L'approximation harmonique .....	11
I.7.2. La dynamique des réseaux.....	11
I.7.3. La réponse linéaire .....	11
<b>Chapitre II : Méthodes du calcul</b>	
II.1. Introduction.....	14
II.2. La méthode de Pseudo-Potentiel.....	15
II.2.1. Définition de Pseudo-Potentiel .....	15
II.2.2. Les types de pseudo-potentiel .....	15
II.2.3. pseudo-potentiel à norme conservée .....	15
II.2.3.1. Pseudo-potentiel de Troullier Martin .....	17
II.2.3.2. Pseudo-Potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter .....	19

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1. Les Structures cristallines.....	21
III.1.1 Le chlorure de sodium ( $B_1$ ).....	21
III.1.2 Le chlorure de césium ( $B_2$ ) .....	22
III.2. Les configurations électroniques de Sb et As.....	23
III.3 Détails de calcul.....	23
III.4. Le code ABINIT .....	24
III.5 Les propriétés structurales .....	24
III.6. Les Propriétés dynamiques.....	25
III.6.1. Les branches acoustiques.....	27
III.6.2. Les branches optiques .....	27
III.7. Les Propriétés thermodynamiques.....	28



# Introduction



## Introduction générale

La physique de la matière condensée, domaine qui étudie la structure et les propriétés des phases organisées de la matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, est l'un des champs de la physique les plus actifs aujourd'hui [1]. Il est fondamentalement concerné par la compréhension des propriétés de systèmes constitués d'électrons en interaction entre eux même et avec les noyaux atomiques [2]. Les méthodes d'étude des matériaux sont divisées en trois sections différentes la première est l'étude expérimentale, qui dépend des matériaux, des données et d'un laboratoire de travail. La deuxième méthode est une méthode semi-expérimentale qui dépend des données antérieures avec certaines expériences. Enfin, la méthode théorique est l'une des études les plus importantes de l'ère moderne, c'est donc basé sur un aspect purement théorique et où l'étude est terminée à travers un ordinateur et un programme spécialisé [3].

Pour étudier les propriétés physicochimiques, il existe plusieurs méthodes ces méthodes appartiennent à trois groupes distincts : les méthodes de calcul ab-initio où les méthodes de premier principe de la mécanique quantique, les méthodes empiriques et les méthodes semi-empiriques [4]. Où les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent.

Le scandium appartient à la famille des terres rares (lanthanides + scandium + Yttrium). Les terres rares ont tous des propriétés comparables. C'est un'élément chimique de numéro atomique 21. Ils sont utilisés en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...). La production du scandium est en augmentation du fait de ses applications possibles dans l'aéronautique.

L'arsenic est l'élément chimique de numéro atomique 33, noté par le symbole As. L'antimoine est un élément chimique de numéro atomique 51, symbole Sb. C'est un élément faible pour l'électricité. Un simple corps d'antimoine est un métal polymorphe, toxique et cancérigène qui décrit l'antimoine caractéristique du corps ou une substance qui contient de l'antimoine [5].

Les scandiums est principalement utilisé pour fabriquer des éclairages à haute intensité et des lampes à vapeur de mercure, qui sont principalement utilisés dans la photographie, la télévision, car le scandium émet de la lumière un peu comme la lumière naturelle du soleil

## Introduction générale

---

[6]. Le fait que le scandium soit presque aussi léger que l'aluminium mais avec un point de fusion plus élevé en fait un candidat potentiel aux applications spatiales.

En 2003, J. Hayashi et al, a utilisé le rayonnement synchrotron pour étudier la diffraction des rayons X sur poudre de ScSb et YSb dans la phase B1 jusqu'à 45 GPa à température ambiante. La transition de phase de la classe NaCl (B1) à la structure CsCl (B2) a été initiée car elle se produit à environ 28 GPa pour ScSb et à environ 26 GPa pour YSb [7]. Et en 2004, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz Oz a mené ses recherches avec la même expérience antérieure de J. Hayashi [8]. En 2007, Z.J. Chen et al, a étudié la transition de phase causée par la haute pression des composés YSb et ScSb en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle dans l'approximation de gradient généralisée [9]. En février 2009, Wenhui Xue et al, ont étudié les propriétés électroniques, dynamiques et thermodynamiques des terres rares ScX (X = N, P, As, Sb) en utilisant la méthode des pseudo-potentiels à ondes plates dans l'approximation du gradient généralisée [10], puis a suivi le travail de Bipul Rakshit et al. En Mai 2009, la méthode du pseudo-potential a été utilisée à partir des premiers principes pour étudier les propriétés structurales et élastiques de ScAs et ScSb dans leur environnement B1 (NaCl) et dans les phases B2 haute pression (CsCl) et les structures de phonons. À zéro et proche de la pression de transition de phase, les constantes de réseau calculées, coefficient de volume constant et les constantes d'élasticité est rapportée pour la structure B1 et B2 et leur comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles [11].

Ce mémoire contient trois chapitres plus qu'une introduction générale et une conclusion; le premier chapitre est consacré aux notions théoriques basé sur les approximations utilisé pour la théorie de la fonctionnelle de la densité, aussi les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation tels que l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé. Le deuxième chapitre expose les méthodes de calcul sachant que la méthode du pseudo-potential. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus avec l'interprétation pour les deux composés étudié ScX(X=As, Sb) dans la phase B1.

# Chapitre I

Cadre théorique

## I.1. Introduction

Il existe de nombreuses méthodes pour d'accéder à diverses propriétés physiques des matériaux. Nous avons dédié ce chapitre à la présentation des bases théoriques et résoudre les problèmes rencontrés par la mécanique quantique dans l'étude des systèmes physiques par des méthodes et des méthodes approximatives comme approximation Born-Oppenheimer [12] et Hartree-Fock [13,14]. Nous avons concentré notre étude pour simplifier l'équation de Schrödinger [15] utilisation de l'énergie en fonction de la densité électronique totale et tout cela en appliquant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques où les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamique de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés[16].

Ab-initio signifie "à partir des premiers principes" ou "depuis le début", ce qui implique que les seules entrées dans un calcul ab-initio sont des constantes physiques. Les méthodes de chimie quantique ab-initio tentent de résoudre l'équation électronique de Schrödinger compte tenu des positions des noyaux et du nombre d'électrons afin de fournir des informations utiles telles que les densités d'électrons, les énergies et d'autres propriétés du système [17].

## I.2. L'équation de Schrödinger

L'équation de **Schrödinger** [15] est l'équation de base de la physique théorique et l'équation fondamentale de la physique quantique, formulé par **Erwin Schrödinger** en (1926) un peu après la Mécanique des Matrices de **Heisenberg** (1925)[18]. Cette équation décrit les états des systèmes quantiques qui dépendent du temps, il exprimait initialement un système d'un seul atome électronique (l'atome d'hydrogène)

$$\hat{H}\varphi = \hat{E}\varphi \dots\dots\dots (I.1)$$

En mécanique quantique, la grandeur physique la plus importante est l'énergie. L'opérateur hermétique associé s'appelle l'hamiltonien, et il est désigné par le symbole **H**. L'hamiltonien détermine la dynamique du système quantique. Il détermine aussi, bien sûr les résultats possibles d'une mesure de l'énergie.

Soit  $H(t)$  l'hamiltonien d'un système quantique, et soit  $|\Psi\rangle$  :

$$H(t)|\Psi(t)\rangle = i\eta \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \dots\dots\dots (I.2)$$

$$i\eta \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\eta^2}{2m_e} \nabla^2 + V\right) \Psi \dots\dots\dots (I.3)$$

Où :

$$V(r) = \frac{e^2}{r} \text{ L'énergie potentielle de la particule au point}(r) \dots\dots\dots (I.4)$$

$$\eta = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$$

On peut donc écrire une équation de **Schrödinger** dépendant du temps pas en forme :

$$i\eta \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left(-\frac{\eta^2}{2m_e} \nabla^2(r, t) + V\right) \Psi(r, t) \dots\dots\dots (I.5)$$

Cette équation est incomplète parce qu'elle manque l'interaction d'un électron-électron par conséquent l'équation de Schrödinger a été formulée pour un atome à plusieurs électrons

$$\hat{H}\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n) = \hat{E}\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n) \dots (I.6)$$

$$H = T_e + T_{n-n} + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \dots\dots\dots (I.7)$$

Où :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \dots\dots\dots (I.8)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 \dots\dots\dots (I.9)$$

$$V_{e-e} = \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \dots\dots\dots (I.10)$$

$$V_{n-n} = \sum_{A,B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{A,B}} \dots\dots\dots (I.11)$$

$$V_{e-n} = \sum_{A,i} -\frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \dots\dots\dots (I.12)$$

Equation devient:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + -\frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A,B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{A,B}} + \sum_{A,i} -\frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \dots (I.13)$$

Cette équation n'a pas de solutions pour ses nombreux terme, nous sommes donc obliger de passer vers des approximations.

**I.2.1.L'approximation de Born-Oppenheimer**

L'approximation de **Born-Oppenheimer** constitue la première étape dans la simplification de l'équation de **Schrödinger** , cette approximation proposée en 1927 [12]. On considère que la masse de l'électron est très faible devant celle du noyau à  $m_p= 1830 m_e$  et par cela, nous considérons les noyaux fixes avec négligence l'interaction (noyaux-noyaux).

L'ha miltoniens 'écrit de la forme :

$$H= T_e + V_{e-e}+ V_{e-n} \dots\dots\dots (I.14)$$

$$H= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A,i} -\frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \dots\dots\dots (I.15)$$

A partir de l'équation de **Schrödinger** qui composé bien sur les coordonnées spatiales des noyaux R mais ces dernières maintenant considérées comme des paramètres et non plus comme des variable quantiques [19].On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$\Psi(R,r) = \Psi_N(R) \Psi_e(r,R) \dots\dots\dots (I.16)$$

Où :

$$R = (R_A, R_B, \dots\dots\dots R_{AN}) \dots\dots\dots (I.17)$$

$$r = (r_1, r_2, \dots\dots\dots r_{N_e}) \dots\dots\dots (I.18)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit en supposant les noyaux fixes alors:

$$(T_e + V_{e-e} + V_{e-n})\Psi_e = E_e(R_A) \Psi_e \dots\dots\dots (I.19)$$

**I.2.2.L'approximation de Hartree**

L'approximation de **Hartree**(1928) [13] échec pour plusieurs considérations (négligence de l'énergie de liaison et la fonction d'onde totale est écrite comme le produit de

la fonction d'onde d'un seul électron). L'approximation de **Hartree** consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée  $\Psi$  :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) \dots \quad (\text{I.20})$$

$$\Psi_{\text{approché}} = \prod_i^N \Psi_i(r_i) \dots \quad (\text{I.21})$$

D'après cette Approximation qui dépend sur l'hypothèse d'électrons libres à ne pas prendre en considération des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences très important:

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

### I.2.3.L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de **Hartree-Fock** [13,14] est la première tentative réussie dans les comptes électroniques où les électrons étaient considérés comme des fermions. **Hartree** et **Fock** ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper le même spin-orbitale) est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de ne spin-orbitales [20].

On obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater» :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots \quad (\text{I.22})$$

Avec :

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} : \text{Le facteur de normalisation et } N : \text{étant le nombre d'électrons.}$$

Dans la méthode **Hartree-Fock**, nous résolvons l'équation électronique de **Schrödinger** en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater.

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

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux [21]. Nous avons vu que les méthodes **Hartree-Fock** permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitées quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Densité Fonctionnel Théorie a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post **HF** [13,14].

Les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de **Thomas** [22] et **Fermi** [23] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'**Hohenberg** et **Kohn** en 1964 [24] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

#### I.3.1.Le modèle de Thomas-Fermi

Le modèle de **Thomas-Fermi** utilise de manière essentielle la notion de densité volumique d'états d'une particule libre et propose une façon de déterminer le potentiel électrostatique  $\phi(r)$  partout dans un atome. Ici, nous supposons que le nombre d'électrons est égale au nombre des protons [25].

$$E_{groundstate} = \min \{ E_{tot} [\rho(r)] \} \dots\dots\dots (I.23)$$

#### I.3.2.Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité, proposé par **Hohenberg** et **Kohn**[23] en 1964 et cela se résume à deux hypothèses, Il était principalement basé sur le modèle de Thomas-Fermi. Les deux postulats de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principal [26].

- Hypothèse 1 : l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique [27](l'énergie total d'un système multi-électrons est la fonction de densité électronique  $\rho(r)$ ).



Et cela peut être résumé dans l'équation suivante :

$$E(\rho) = F_{HF}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \dots\dots\dots (I.24)$$

Où :

$\int \rho(r) V_{ext}(r) dr$  : il représente une interaction (électron-noyau).

$F_{HF}[\rho]$  : fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \dots\dots\dots (I.25)$$

Mais le terme analytique de ces deux expressions n'est pas connu.

- Hypothèse 2 : pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $M$  donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(r_0)$ [26] (nous trouvons la puissance système la plus faible qui est l'énergie à l'état d'équilibre).

$$E_0 = E[\rho_0] \dots\dots\dots (I.26)$$

Où :

$$Min E = E_0 = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle \dots\dots\dots (I.27)$$

$$= \int [ T_e + V_{e-e} + V_{ext} ] d^3r \dots\dots\dots (I.28)$$

Pour l'état fondamental, la densité de charge totale  $\rho(r)$  est la somme contributions individuelles des tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (I.29)$$

Ils n'ont pas trouvé de solution à l'équation de Hohenberg et Kohn.

### I.4. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [28]. Ils ont développé la théorie de la fonctionnelle de la densité en posant une équation simulée de l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde qui correspondent à la valeur la plus basse de l'énergie totale. Où résumait leur idée de transférer le système d'électrons en interaction à l'intérieur potentiel réel en un

système fictif d'électrons sans interaction à l'intérieur potentiel Kohn-Sham ( $V_{eff}$ ) et il a la même densité  $\rho(r)$ .

Alors, écrivez l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \dots\dots\dots (I.30)$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \dots\dots\dots (I.31)$$

$$\text{Où : } V_H = V_{e-e}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \dots\dots\dots (I.32)$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (I.33)$$

L'énergie totale d'un système est exprimée en fonction de la densité de charge comme :

$$E(\rho) = T_S(\rho) + \int E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(r)\rho(r) dr \dots\dots\dots (I.34)$$

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) = \int \varepsilon_x[\rho(r)]\rho(r) dr + \int \varepsilon_c[\rho(r)]\rho(r) dr \dots\dots\dots (I.35)$$

La DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

## I.5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  [29] et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA

### I.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

Cette approximation a été proposée par Kohn et Sham en 1965, et en considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène est :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{harm}[\rho(r)] d^3r \dots\dots\dots (I.36)$$

Les résultats obtenus avec LDA sont bons, mais il y a une meilleure approximation et plus précise dans les calculs. L'approximation LDA n'est utilisée que dans le cas du gaz électronique ordinaire et de plus, les vrais systèmes de densité électronique ne sont pas uniformes nous utilisons donc principalement l'approximation GGA.

### **I.5.2. Approximation du Gradient Généralisé(GGA)**

L'approximation du Gradient Généralisé(GGA) est corrigée pour l'approximation de la densité locale (LDA), on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r.

L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) d^3r \dots\dots\dots (I.37)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de  $f(\rho(r), |\nabla \rho(r)|)$  comme les formes de Becke[18], de Perdew et Wang[30], et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhof [31].

### **I.6. La théorie des vibrations de réseau**

Elle est considérée comme la théorie la plus importante de la physique de solide et ce sont les vibrations des atomes dans le réseau cristallin comme l'atome n'est, en fait, pas statique même à 0 K, comme indiqué par les études mécaniques. Les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre sous l'influence d'une force élastique (loi de Hook) essayé de le ramener à l'équilibre.

### **I.7. Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité**

La théorie des perturbations fonctionnelles de densité est une méthode fondamentale pour étudier la dynamique des réseaux de solide [32,33] de matériaux ainsi que pour l'étude des propriétés dynamique.

Les fréquences phonons sont également obtenus en utilisant DFPT [34] ce qui permet le calcul de la matrice dynamique tels que la symétrie ou les propriétés analytiques liées à l'étude des propriétés électronique identifiées.

### I.7.1. L'approximation harmonique

Cette approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position de équilibre  $R$ , alor l'énergie  $E$  du système peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésienne des déplacements atomique :

$$E(R) = E_0 + \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\partial E(R)}{\partial R_{1\alpha}} |01| \dots \dots \dots (I.38)$$

Avec  $u_{1\alpha=R_1+R_{01}}$  est le vecteur de déplacement de l'atome dans la direction par rapport sa position d'équilibre.

### I.7.2. La Dynamique des réseaux

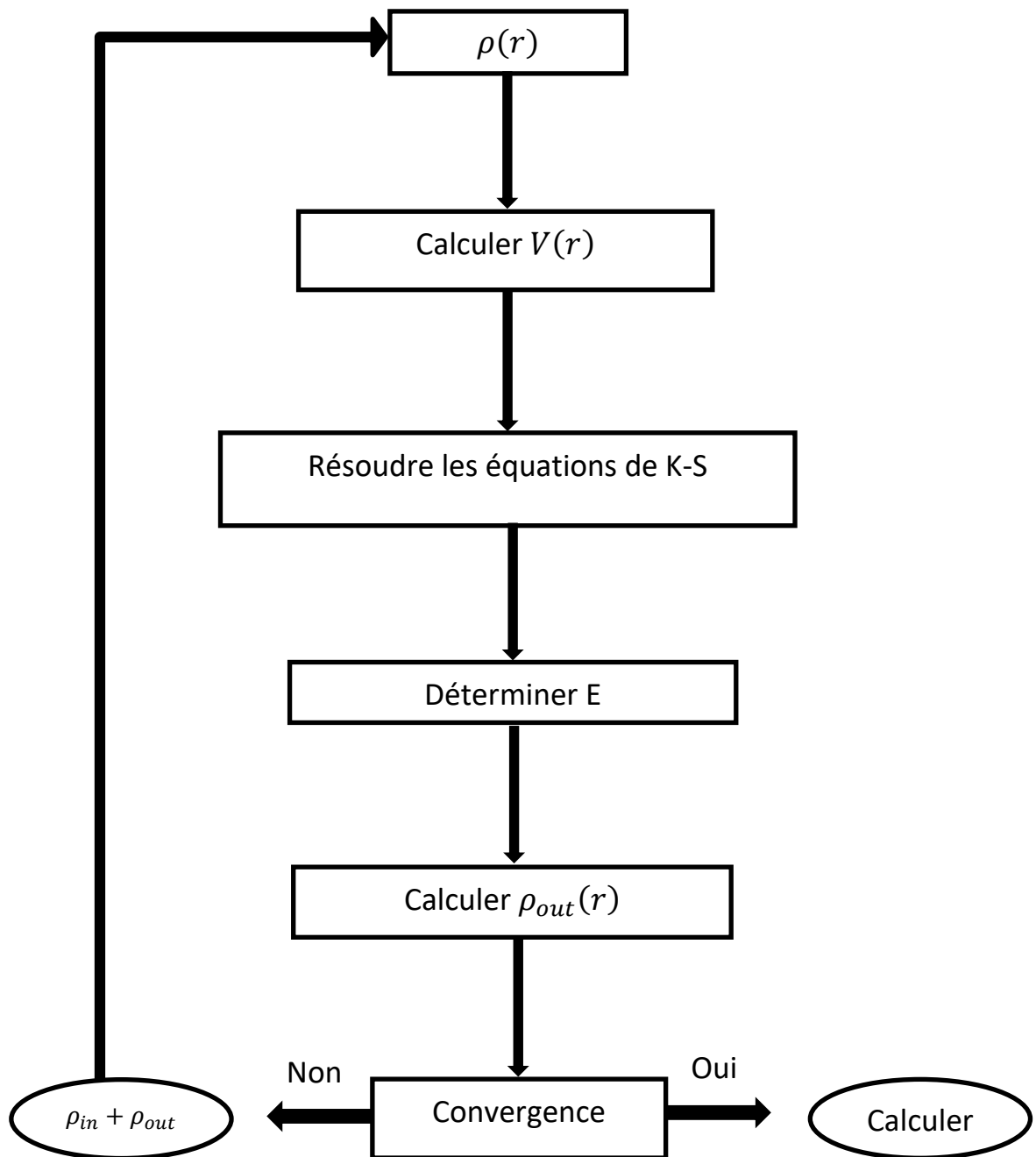
Les constants de forces harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques par les degrés électroniques de liberté dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [35]. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons. Le calcul de la géométrie d'équilibre et des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental du système  $E(R)$ . Pour réaliser cette tâche, nous appliquerons le théorème de Hellmann Feynman [36,37] qui consiste à dire que la force généralisée associé à une perturbation  $\lambda$  est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \rho_\lambda(\vec{r}) \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda} dr \dots \dots \dots (I.39)$$

### I.7.3. La réponse linéaire

La réponse linéaire, ou théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT), est l'une des méthodes les plus populaires de calcul ab-initio de la dynamique du réseau. Cependant, l'applicabilité de la méthode va au-delà de l'étude des propriétés vibrationnelles. La réponse linéaire fournit un moyen analytique de calculer la deuxième dérivée de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée. Selon la nature de cette perturbation, un certain

nombre de propriétés peuvent être calculées. Une perturbation des positions ioniques donne la matrice dynamique et les phonons dans le champ magnétique.



**Figure.I.1.** Cycle des calculs SCF pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham

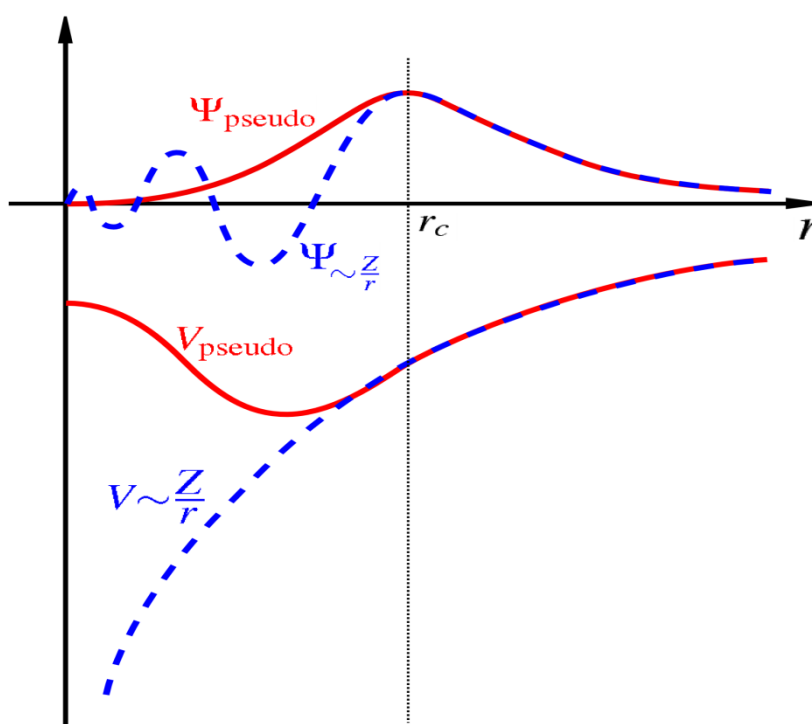
# Chapitre II

Méthodes du calcul

## II.1. Introduction

Parmi les méthodes de calcul ab-initio, il y a les méthodes FP-LAPW, LMTO, Monte carlo, ...etc, et les méthodes des pseudo-potentiels avec les ondes planes.

La méthode de Pseudo-Potentiel est très efficace pour étudier et la compréhension des propriétés physiques et chimique. Démontré cette méthode par Fermi en 1934, au cours de son étude de l'état atomique pour les couches minces, son idée était la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. Autrement dit, remplacer l'effet des électrons internes par un faux potentiel efficace (Pseudo-Potentiel), il a été utilisé par Hillman en 1950 [36] lors de l'étude des niveaux d'énergie des alcanes. L'idée de pseudo-potentiel développée à la fin de 1950 par Phillips et Kleinman [37] que se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalités (O.P.W) [38,39] et en 1970 par Heine et Cohen [40], et en 1982 par Yin et Cohen [41]. Cette méthode est considérée comme très précise et rapide dans l'étude des matériaux.



**Figure.II.1.** Pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.



## II.2. La méthode de Pseudo-Potentiel

### II.2.1. Définition de Pseudo-Potentiel

On sait aussi que l'atome contient des orbitales, qui se divisent en orbitales internes contenant les électrons du cœur et en orbitales externes contenant des électrons de valence, tandis que la méthode Pseudo-Potentiel dépend principalement de la miniaturisation du système (noyau+ tous les électrons) à un système qui comprend uniquement des électrons de valence (noyau + les électrons de valence) parce que les électrons de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques et les électrons de valence sont responsables des réactions chimiques.

Où le nouveau système a été formulé comme suit :

$$E_{ext}[\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(r)\rho(r)dr \dots\dots\dots (II.1)$$

### II.2.2. Les types de pseudo-potentiel

Il existe trois grands types de pseudo-potentiel, et chaque type à ses propres avantages :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [42].
- Les pseudo-potentiels à ultra-doux introduits par Vanderbilt [43].
- Les pseudo-potentiels "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker et al [44,45].

Dans notre présente étude, nous parlerons du type à norme conservée.

### II.2.3. pseudo-potentiel à norme conservée

Le pseudo-potentiel à norme conservée [46]. Ce type a été développé par Hamann, Schlüter et Chiang en 1979 [47], et Bachlet et al en 1982 [48]. Où ils mettent des propriétés pour construire un bon pseudo-potentiel nous le résumons dans les points suivants :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de réfère.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon  $R_c$  (à l'extérieur de la région du cœur).

- L'intégrale de la charge aux limites de  $R_c$  est la même pour chacune des fonctions.
- la fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

L'efficacité et l'évolution des pseudo-potentiels ont été considérablement améliorées par la construction introduite par Philips-Klein Man, qui est placé directement dans une forme ou une phrase sans rotation. Chaque cas est défini par l'équation de Schrödinger avec trois nombres quantiques ( $n, l$  et  $m$ ), alors la fonction d'onde peut s'écrire:

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \dots\dots\dots (II.2)$$

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

Les familles des pseudo-potentiels à norme conservée respectent les conditions suivantes :

1. égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée:

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{PS} \dots\dots\dots (II.3)$$

2. les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi  $r_c$

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS} \dots\dots\dots (II.4)$$

3. la pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.
4. les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme)

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

5. Dérivées logarithmiques des fonctions pseudo-ondes et tous les électrons correspondent pour  $r \leq r_c$

Après avoir obtenu la pseudo-fonction, la pseudo-potential est vérifiée par des électrons de valence  $V_{scr,l}^{PS}$  est déterminé en inversant l'équation radiale de Schrödinger :

$$V_{scr,l}^{ps}(r) = \epsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II.6)$$

On obtient alors le pseudo-potentiel ionique en enlevant au pseudo-potentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree  $V_H^{PS}(r)$  et d'échange-corrélation  $V_{xc}^{PS}(r)$  calculés à partir des pseudo-fonctions d'onde. On obtient un pseudo-potentiel ionique:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \dots\dots\dots (II.7)$$

On écrit généralement le pseudo-potentiel ionique sous forme d'une partie non-locale à dépendant de r seulement comme :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps} + \sum_l V_{nonlocal,l}^{ps}(r) \hat{P}_l \dots\dots\dots (II.8)$$

Nous expliquerons quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservée comme Pseudo-potentiel de Troullier Martin et Hartwigzen Geodecker Hutter.

**II.2.3.1. Pseudo-potentiel de Troullier Martin**

Troullier et Martins [49] ont proposé une paramétrisation pour des pseudo-potentiels à norme conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure  $r_c$  avec une fonction analytique qui se comporte comme  $r^l$  pour les petits r et ne possède pas de nœuds.

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital  $l$  ont la forme suivante dans la région du cœur :

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & si \ r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & si \ r \leq r_c \end{cases} \dots\dots\dots (II.9)$$

Où :

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \dots\dots\dots (II.10)$$

Les coefficients  $C_n$  sont déterminés à partir de :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int_{r < r_c} (R_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_l(r))^2 dr \dots\dots\dots (II.11)$$

Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_c$  :

$$\frac{d^n R_l^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(R)}{dr^n} ; n = (0, \dots, 4) \dots\dots\dots (II.12)$$

- Continuité de la fonction d'onde :

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} = R_l(r) \dots\dots\dots (II.13)$$

$$p(r_c) = \ln\left(\frac{R_l(r)}{r^{l+1}}\right) \dots\dots\dots (II.14)$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\frac{dR_l^{ps}(r)}{dr} = (l + 1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{ps}(r) + p'(r) R_l^{ps}(r) \dots\dots\dots (II.15)$$

$$\Rightarrow p'(r_c) = \frac{1}{R_l^{ps}(r)} \frac{dR_l(r)}{dr} - \frac{l+1}{r} \dots\dots\dots (II.16)$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, qui revient à écrire :

$$\frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} = (l + 1)r^{l-1} e^{p(r)} + 2(l + 1)r^l e^{p(r)} p'(r) + r^{l+1} e^{p(r)} [p'(r)]^2 + r^{l+1} e^{p(r)} p''(r) \dots\dots\dots (II.17)$$

$$\Rightarrow p''(r) = 2 \left( \frac{1}{2r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) - \frac{2(l+1)}{r} p'(r) - [p'(r)]^2 \dots\dots\dots (II.18)$$

$$\Rightarrow p''(r) = 2(V(r) - \epsilon) - \frac{2(l+1)}{r} p'(r) - [p'(r)]^2 \dots\dots\dots (II.19)$$

$$\text{ou} \begin{cases} V(r) = \frac{1}{2r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} = \frac{1}{2R_l^{ps}(r)} \frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} = \frac{1}{2\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \psi_l^{ps}(r)}{dr^2} \\ \epsilon = \frac{l(l+1)}{2r^2} \end{cases} \dots\dots\dots (II.20)$$

• Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivée de  $p(r)$ . Par une dérivation directe de l'expression de  $p(r)$  :

$$p'''(r) = 2V'(r) + 2\frac{l+1}{r^2}p'(r) + \frac{2l^2+l+1}{r^2} - 2p'(r)p''(r) - 2\frac{(l+1)}{r}p''(r) \dots\dots\dots (II.21)$$

$$\Rightarrow p''''(r) = 2V''(r) - 4\frac{l+1}{r^2}p'(r) - 2\frac{l+1}{r}p''(r) - 2[p''(r)]^2 - 2p'(r)p'''(r) \dots (II.22)$$

La condition  $V''(0) = 0$  qui se transforme à la condition :

$$C_2^2 + C_4(2l + 5) = 0 \dots\dots\dots (II.23)$$

A partir de là, il est possible d’obtenir un pseudo-potential intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d’onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d’onde de valence. Il suffit pour cela d’inverser l’équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \epsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II.24)$$

Enfin, le pseudo-potential correspondant au moment orbital est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potential écranté

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II.25)$$

**II.2.3.2. Pseudo-Potential de Hartwigzen Geodecker Hutter**

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potential de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [50] est aussi utilisée dans leur construction.

La partie locale du pseudo-potential est donnée par [45]:

$$V_{loc} = \frac{-Z_{ion}}{r} erf \left[ \frac{r}{\sqrt{2r_{loc}}} \right] + exp \left[ - \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] \left[ C_1 + C_2 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + C_3 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + C_4 \left( \frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right] .. (II.26)$$

La contribution non locale au pseudo-potential est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{m+l} Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{i,j}^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \dots\dots\dots (II.27)$$

Où :

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(1+\frac{(4i-1)}{2}\right)}} \dots\dots\dots (II.28)$$

Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers [51].

# Chapitre III

Les résultats obtenus

### III.1. Les Structures cristallines

Une structure cristalline est l'assemblage d'un nombre infini d'unités atomiques identiques. Répété périodiquement et régulier si parfait dans toutes les directions de l'espace. Les structures cristallines sont souvent stables et ont une densité minimale, et cette distinction permet d'atteindre les paramètres suivants [52]:

- Maintient la modération électrique dans le cristal.
- Toutes les liaisons entre les atomes sont délimitées.
- L'intensité du brouillage (ion-ion) reste minimale.
- Les atomes se regroupent pour occuper une taille minimale.

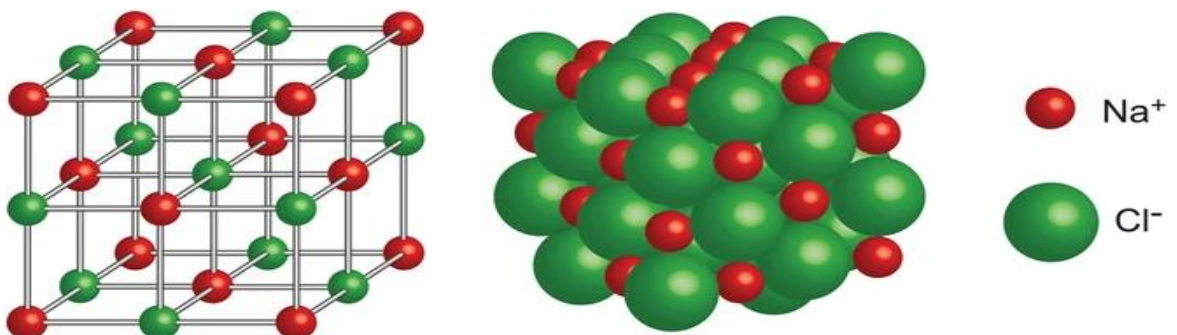
Le scandium ScX (X= As et Sb) cristallisent dans deux phases : le chlorure de sodium NaCl (B1) et le chlorure de césium CsCl (B2).

#### III.1.1 Le chlorure de sodium (B<sub>1</sub>)

Le chlorure de sodium NaCl est un composé de type ionique et appartient au groupe d'espace Fm3m (#225), il cristalline dans le système cubique à face centrées (CFC). Le chlore occupe les sommets et les centres des faces le sodium est situé au milieu des arêtes et au centre du cube. Chaque ion a la coordinence 6 octaédrique, matérialisée autour de l'atome central de sodium dans la maille ci-contre.

Les coordonnées des atomes [53] :

- Les coordonnées des atomes de Na sont (0,0,0).
- Les coordonnées des atomes de Cl sont  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .



**Figure.III.1.** Structure cristalline du chlorure du sodium NaCl (B1).



La Structure de type NaCl :

- Le chlorure de sodium cristalline dans un système cubique faces centrées (F) de paramètre de maille  $a=564$  pm.

- Sa masse volumique est de  $\rho=2,165$  g/cm.

- Les rayons de ses constituants sont :

$$r \text{ Na}^+ = 99 \text{ pm}$$

$$r \text{ Cl}^- = 181 \text{ pm}$$

- La compacité du cristal est de  $z=0,644$  la coordination du sodium est de 6 est celle de l'ion.

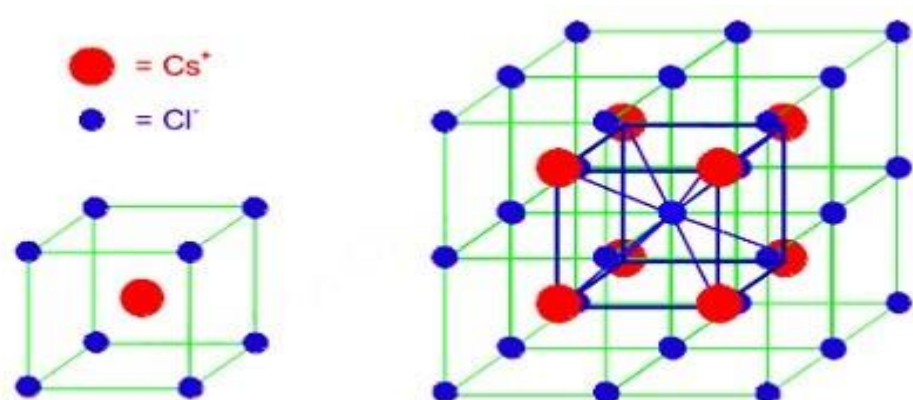
### III.1.2 Le chlorure de césium (B2)

Le chlorure de césium est un composé chimique de formule brute CsCl et appartient au groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (#221) [54], il cristalline dans le système cubique centré. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espace opposée, donc le nombre de coordination est huit [53].

.Les coordonnées des atomes :

- Les coordonnées des atomes de Cs sont (0,0,0).

- Les coordonnées des atomes de Cl sont  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .



**Figure.III.2.** Structure cristalline du chlorure du Césium CsCl (B2).

La Structure de type CsCl :

- Le chlorure de césium cristalline dans un système cubique centré (CC) de paramètre de maille  $a=205$  pm.

- Sa masse volumique est de  $\rho = 3,988$  g/cm.

- La masse molaire est du chlorure de césium est de :  $M=168,36$ g/mol

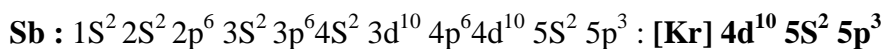
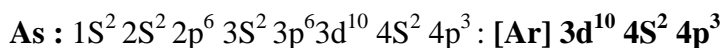
- Les rayons de ses constituants sont :

$$r \text{ Cs}^+ = 94 \text{ pm}$$

$$r \text{ Cl}^- = 181 \text{ pm}$$

La compacité du cristal est de :  $z = 0,79$  La coordinnence du césium est de 8 est celle de l'ion chlorure est de 8 : CsCl est un structure de coordinnence cubique

### III.2. Les configurations électroniques de Sb et As



### III.3. Détails de calcul

Dans ce travail, nous voulons étudier les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des deux composés ScSb et ScAs de la phase B1. Pour les calculs, nous avons utilisé le code ABINIT [55-58] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des pseudo-potentiels avec les ondes planes et nous avons traité le potentiel d'échange et corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof [59].

Le pseudo-potentiel choisi est à norme conservée de Troulier-Martins [49] sont choisis pour décrire l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux et les électrons de cœur. La coupure d'énergie cinétique pour la base de l'énergie cutoff est définie à 30 Ha. La zone de Brillouin est échantillonnée par un maillage de nombre de points  $K_{\text{pt}}(4 \times 4 \times 4)$  Monkhorst-Pack de  $k$  points [60]. Les tests de convergence prouvent que la zone de Brillouin et la coupure d'énergie cinétique est suffisante pour garantir une excellente convergence. Les fréquences de

phonons sont obtenues en utilisant l'approche de la réponse linéaire [61,62], qui est basé sur la DFPT [63,64].

### III.4. Le code ABINIT

ABINIT est un package dont le programme principal permet de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux (molécule et solides périodique) au sein de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant une méthode de génération des pseudo-potentiels des atomes (ou données atomique PAW) et une base d'onde plane [65]. ABINIT optimise également la géométrie en fonction des forces et contraintes DFT, ou effectue des simulations de dynamique moléculaire en utilisant ces forces, ou génère des phonons des charges effectives de Born et des tenseurs diélectriques basés sur la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité et bien d'autres propriétés.

### III.5. Les propriétés structurales

Les propriétés structurales de terres rares ScX(X = As, Sb,) se cristallisent dans la structure de type NaCl (B1) avec le groupe d'espace Fm3m (#225) et à la phase CsCl (B2) avec le groupe d'espace Pm3m (#221) sous pression. Les paramètres structuraux sont calculés par processus de minimisation d'énergie [66].

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ . A partir du paramètre du réseau  $a_{exp}$  on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du  $a$  au voisinage du paramètre expérimental. Pour cela on a calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction de volume  $V$ , puis on a ajusté les points  $E_{tot}(V)$  calculés par l'équation d'état de Murnaghan [67], cette équation a la forme suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left( B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) + E_0 \dots \dots \dots (III.1)$$

Où :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \dots\dots\dots (III.3)$$

Tableau III.1 Le paramètre du réseau (Å) et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée pour le composé ScX (X= As, Sb) dans la phase B1.

Matériaux	Paramètre	Notre calcul	Autre calcul	Exp
ScAs (B1)	$a_0$ (Å)	5.485	5.472 <sup>a</sup> , 5.489 <sup>d</sup> , 5.476 <sup>g</sup>	/
	$B_0$ (GPa)	86	102.975 <sup>a</sup> , 91.52 <sup>d</sup>	/
	$B'$ (GPa)	3.97	3.605 <sup>a</sup> , 3.48 <sup>d</sup>	/
ScSb(B1)	$a_0$ (Å)	5.862	5.794 <sup>a</sup> , 5.87 <sup>b</sup> , 5.887 <sup>d</sup> , 5.797 <sup>h</sup> , 5.930 <sup>c</sup>	5.851 <sup>i</sup>
	$B_0$ (GPa)	68	73.834 <sup>a</sup> , 66.84 <sup>b</sup> , 70.9 <sup>d</sup> , 64.58 <sup>c</sup>	/
	$B'$ (GPa)	3.954	3.605 <sup>a</sup> , 4.14 <sup>b</sup> , 3.47 <sup>d</sup> , 3.86 <sup>c</sup> ,	/

<sup>a</sup>Ref [68]

<sup>b</sup>Ref [69]

<sup>c</sup>Ref [70]

<sup>d</sup>Ref [71]

<sup>e</sup>Ref [72]

<sup>h</sup>Ref [73]

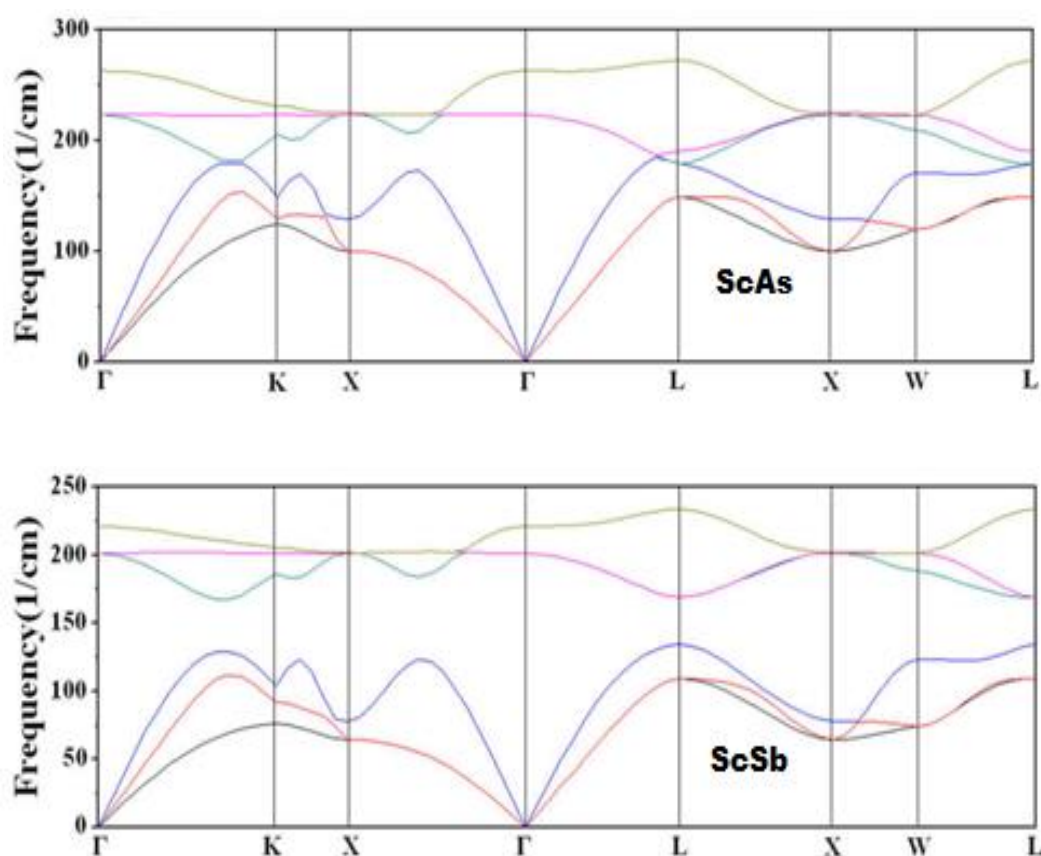
<sup>i</sup>Ref [74]

Les valeurs obtenues des paramètres structuraux par la méthode de pseudo-potential sont résumées dans le tableau 1. On remarque une convergence entre les valeurs expérimentales et théoriques avec une erreur entre nos valeurs et les valeurs de l'expérience : 0.23 % et 0.13%. Pour les composés ScAs et ScSb respectivement.

### III.6. Les propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques sont calculées à l'aide du DFPT. Les matrices dynamiques peuvent être obtenues à des points arbitraires dans la zone de Brillouin à l'aide d'une procédure de transformée de Fourier. Les composés de scandium appartiennent au système cubique, avec l'espace de groupe Fm3m et le groupe de points  $O_h$ . Selon la théorie des vibrations du réseau, la relation reliant la fréquence de vibration  $w$  et le vecteur d'onde  $q$ , est appelé relation de dispersion :  $w = w_j(q)$

La fréquence de vibration  $\omega$  est une fonction à la fois de l'amplitude et direction du vecteur d'onde  $q$ . L'indice  $j$  est l'index de la branche de la dispersion. La courbe présente des propriétés de symétrie dans l'espace  $q$ . Le transrationnel symétrie  $\omega_j(q + G) = \omega_j(q)$  nous permet d'envisager au premier BZ seulement, tandis que la symétrie d'inversion  $\omega_j(-q) = \omega_j(q)$  et la symétrie de rotation établit la relation entre diverses régions de la zone de Brillouin [75].



**Figure.III.3.** Calcul des spectres des phonons des composés ScX(X= As, Sb) dans la phase B1

Les courbes de dispersion des phonons à un phonon pour la terre rare ScX (X = As, Sb) selon plusieurs lignes de hautes symétries dans le BZ sont tracées sur la figure 3, nous voyons d'abord la dispersion des phonons, les courbes de ces matériaux sont similaires. Il y a deux atomes dans la maille élémentaire, d'où six modes normaux de vibrations, dont trois modes acoustiques et trois modes optiques.

### III.6.1. Les branches acoustiques

Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, Les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et le dernier est longitudinale(LA), leurs dispersions est maximal au point  $\Gamma$  et relativement plate aux limites de la zone de Brillouin [2].

### III.6.2. Les branches optiques

Les phonons optiques de type longitudinal et transversal sont souvent écrits de manière abrégée LO et TO respectivement. Nous n'avons connaissance d'aucun rapport sur les fréquences expérimentales pour matériaux étudiés. Selon la théorie des groupes, les modes optiques sont triples dégénèrent au centre de la zone de Brillouin.

### III.7. Les Propriétés thermodynamiques

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19<sup>ème</sup> siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion des savants tels que Laplace. Le développement de cette science durant le 1<sup>ème</sup> siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques. La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température [76].

Dans cette partie, nous étudions les propriétés thermodynamique telles que l'énergie libre  $\Delta F$ , l'énergie interne  $\Delta E$ , l'entropie  $S$  et la capacité thermique à volume constant  $C_V$  pour les composés ScAs et ScSb dans la phase B1. Nous avons calculé ces propriétés, en utilisant l'approximation harmonique. Ces fonctions sont liées à la densité d'états  $g(\omega)$  des phonons par les relations suivantes :

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \dots\dots\dots (III.4)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \omega \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \dots\dots\dots (III.5)$$

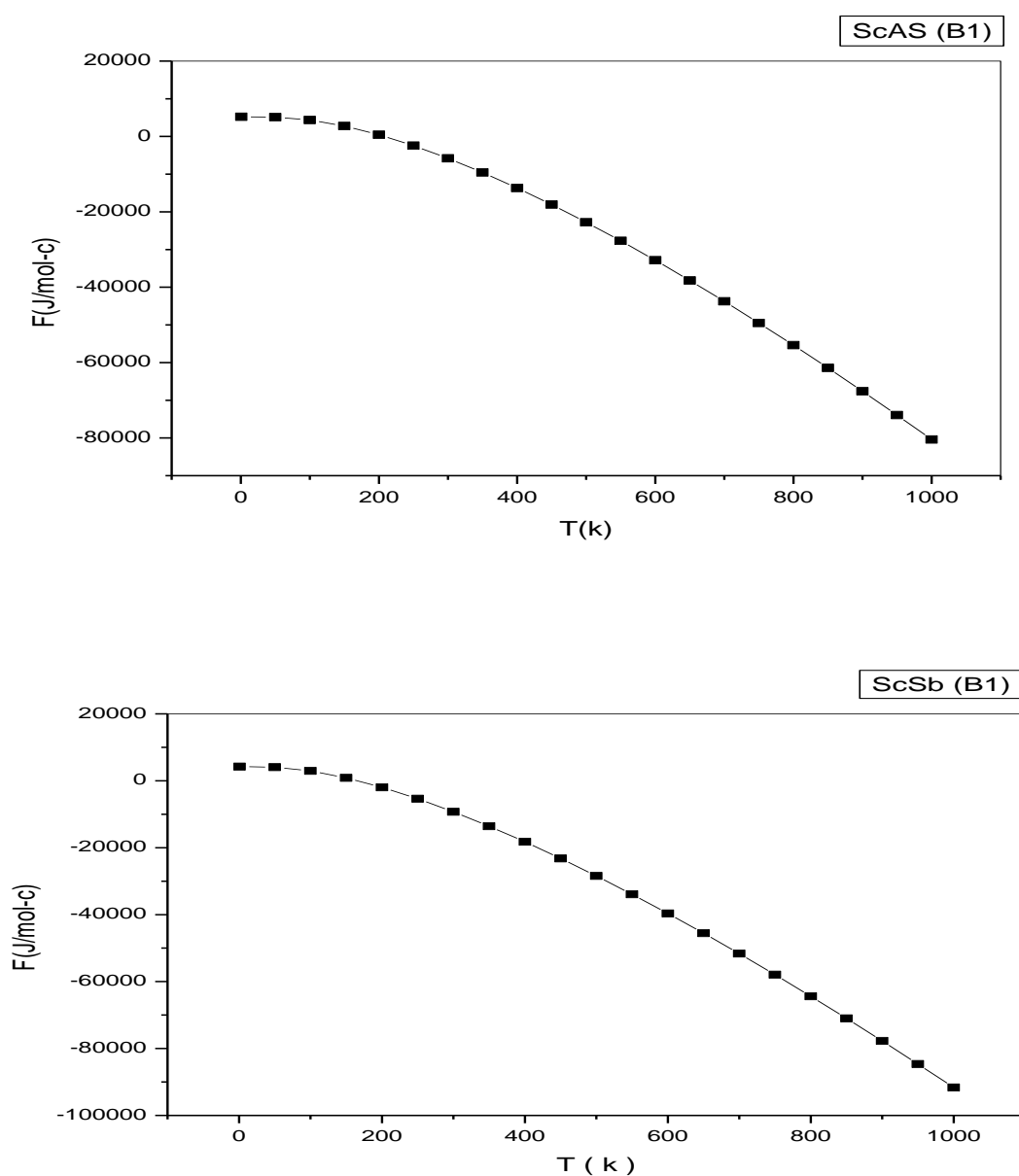
$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] \times g(\omega) d\omega \dots\dots\dots (III.6)$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \operatorname{csc} h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \dots\dots\dots (III.7)$$

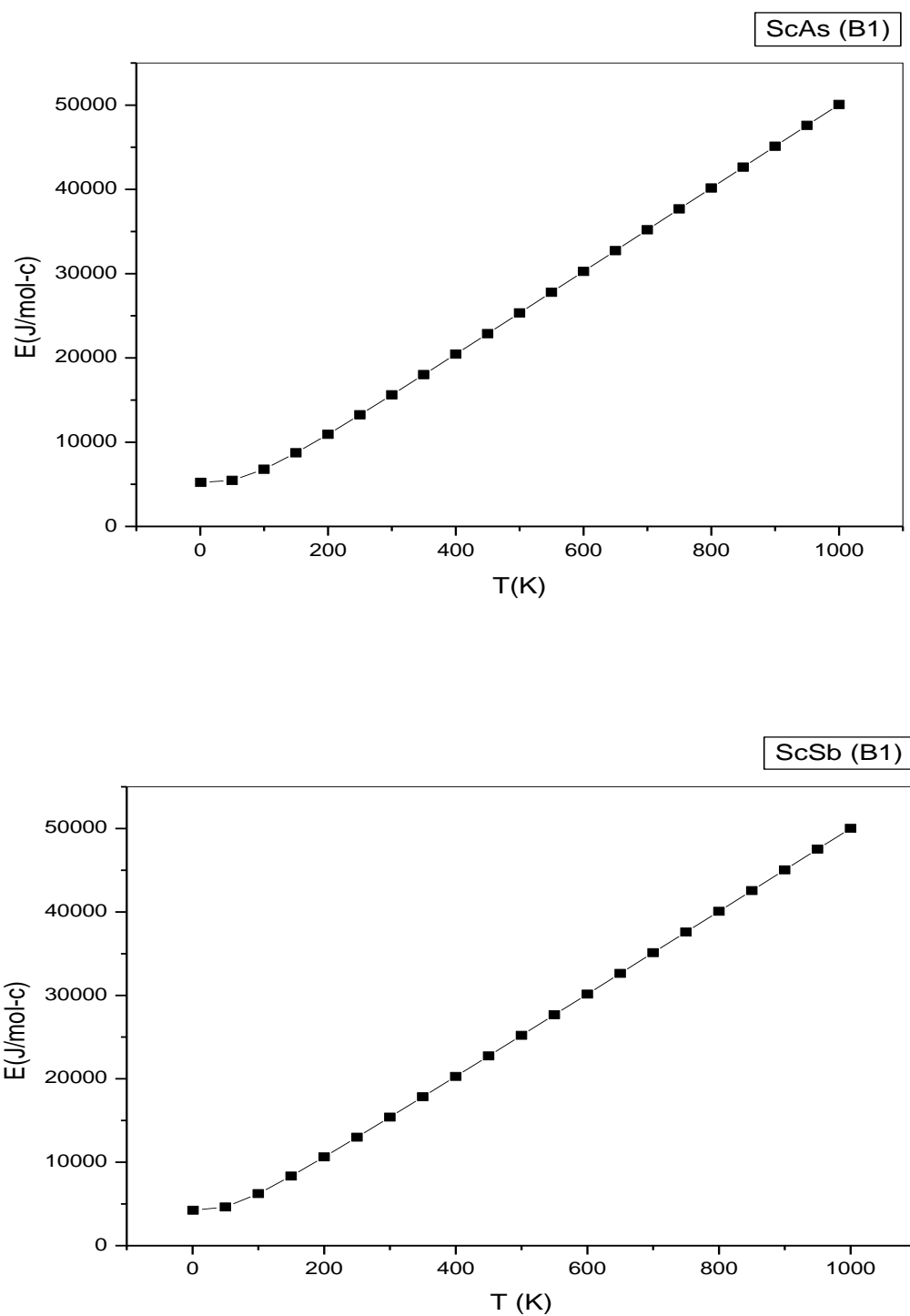
Ou n est le nombre d'atomes par maille élémentaire, N est le nombre de mailles élémentaires

$\omega_{max}$  est la plus grande fréquence des phonons,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\omega$  est la fréquence des phonons,  $g(\omega)$  est la densité d'états des phonons, avec :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \dots\dots\dots (III.8)$$

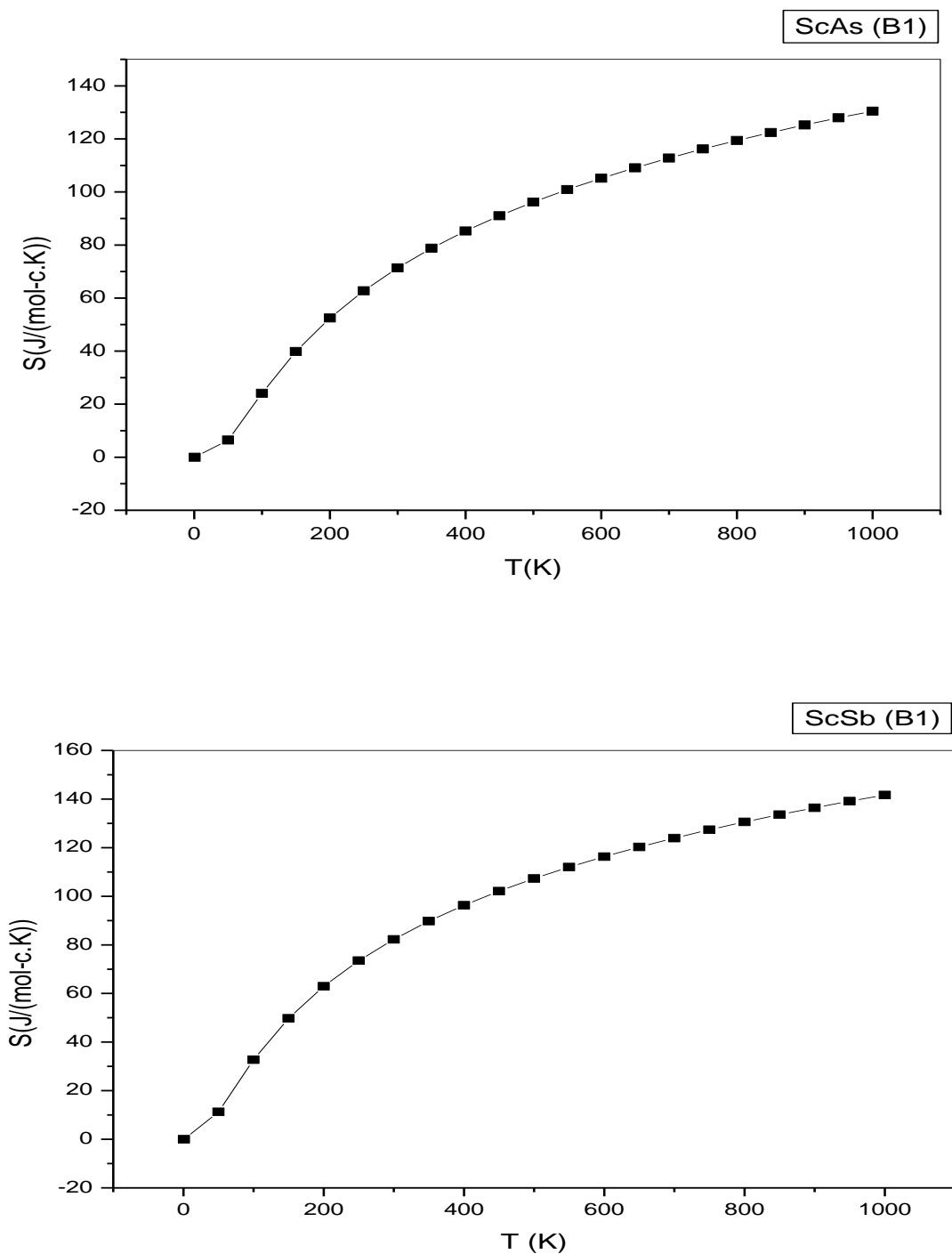


**Figure.III.4.** L'énergie libre en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)

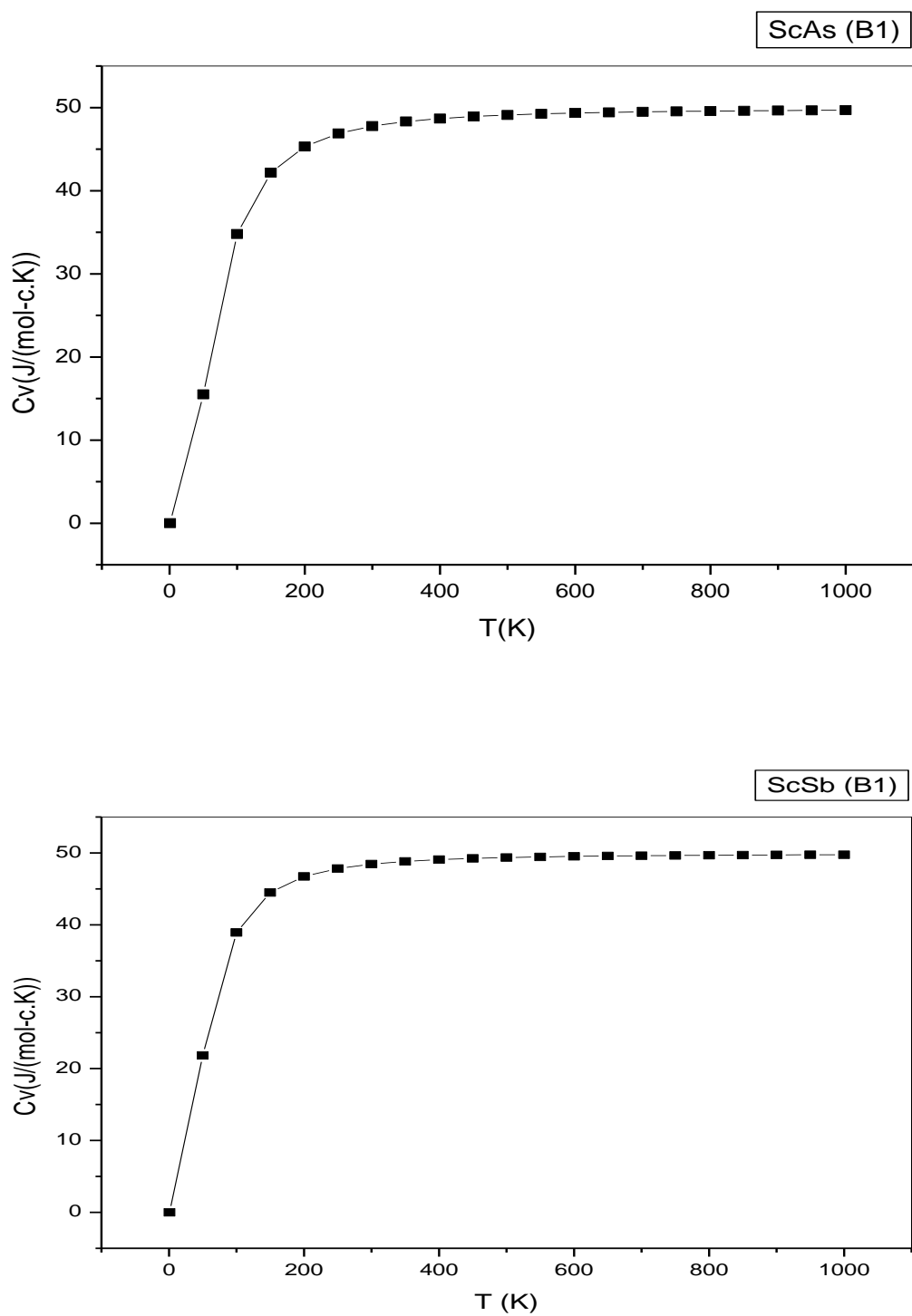


**Figure.III.5.** L'énergie interne en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)





**Figure.III.6.** L'entropie en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)



**Figure.III.7.** La capacité calorifique en fonction de la température pour ScX (X= As, Sb)

La courbe (Figure.III.4) représente la variation de l'énergie libre  $F$  (J/mol-c) en fonction de la température  $T$ (K). Notez une diminution de la valeur de l'énergie libre  $F$  en fonction de la température  $T$ .

Où l'énergie libre  $F$  est une fonction d'état extensive dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé, à température constante. Elle correspond à l'énergie libre de Helmholtz.

La courbe (Figure.III.5) représente l'évolution de l'énergie interne  $E$  (J/mol-c) en fonction de la température  $T$ (K). Notez l'augmentation de la valeur de l'énergie interne en fonction de la température  $T$ .

Où l'énergie interne d'un système thermodynamique est l'énergie qu'il contient. C'est l'énergie nécessaire pour créer ou préparer le système dans un état interne donné. Il calcule les gains et pertes énergétiques du système résultant des changements de son état interne [77,78]

La courbe (Figure.III.6) représente l'entropie  $S$  J/(mol-c K) en fonction de la température  $T$ (K). On remarque une augmentation de l'entropie en fonction de la température, ce qui indique une augmentation du caractère de désordre, c'est-à-dire la présence d'électrons libres.

Où L'entropie a été introduite en 1865 par Rudolf Clausius, elle est notée  $S$ . Dans le système international. C'est toujours une différence d'entropie qui est mesurée, dans une transformation réversible, comme le quotient de la variation de la quantité de chaleur transférée à un système par la température absolue.

La courbe (Figure.III.7) représente la capacité calorifique  $C_v$  J/(mol-cK) en fonction de la température  $T$ (K). Notez à des températures plus basses, la valeur de  $C_v$  augmente rapidement, il augmente lentement à des températures élevées, en outre à haute température la capacité calorifique tend vers une valeur constante qui s'appelle constant Dulong-Petit [79] à ( $C_v = 50$  J/(mol-c K)).

Où la capacité calorifique d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Par définition c'est la dérivée de

l'énergie interne par rapport à la température, cela permet de calculer l'accroissement d'énergie interne pour chaque élévation de température.



# Conclusion

### Conclusion

Dans ce travail, nous étudions le premier principe, avec le code ABINIT, des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composés ScX (X= As, Sb). Ces composés se cristallisent en deux phases : la phase B1 (NaCl) et sous pression on a la phase B2 (CsCl).

Notre étude est basée sur la méthode de calcul ab-initio des pseudo-potentiels avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la théorie DFT.

Nous avons étudié les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le coefficient de compressibilité et sa dérivée en minimisant l'énergie en fonction du volume et ajusté à l'aide de l'équation de Murnaghan pour les composés ScX (X= As, Sb) dans la phase B1. Les résultats obtenus concordent bien avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles.

Les propriétés dynamiques sont étudiées à l'aide de la théorie des perturbations de densité fonctionnelle (DFPT) associée à la méthode du pseudo-potential. Les spectres des dispersions donnent six modes normaux de vibrations, dont trois acoustiques modes et trois modes optiques.

Lors de l'étude des propriétés thermodynamiques, nous avons observé à basse température la contribution des phonons à la capacité calorifique est proportionnelle à T, en outre à haute température la contribution des phonons à la capacité calorifique tend vers une valeur constante qui s'appelle constant Dulong Petit. L'entropie augmente avec l'augmentation de la température c'est-à-dire l'augmentation de désordre. Quand l'énergie interne augmente, l'énergie libre diminue avec l'augmentation de température.

### Références

- [1] C. Adeline, livre d'introduction à la physique de la matière condensée, p 288. Paris, (2019).
- [2] Y. Chaouche, Thèse doctorat : Etude ab-initio des spectres des phonons et les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs. Université Larbi Tébessi-Tébessa, (2017).
- [3] H. Zannet, mémoire master : Etude des propriétés structurales et électroniques d'un composé d'intérêt en optique non linéaire. Université Mohammed Boudiaf- Messilla, (2017).
- [4] F. Messar, Mémoire de magister : Etude des propriétés structurales et électroniques du composé  $\text{CrCl}_{1-x}\text{BX}$ . Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2010).
- [5] S. Santos et al, Journal of Environmental Management. Vol 151, Pages 326-342, (2015).
- [6] W.R.L. Lambrecht Phys .Rev .B 62, 13538, (2006).
- [7] J. Hayashi J., I. Shirovani, K. Hirano, N. Ishimatsu, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, Solid State Communications 125, 543–546, (2003).
- [8] P. Rodríguez-Hernández, A. Munoz, in Wiley InterScience. DOI 10.1002/qua.20336 (2004).
- [9] Z.J. Chen, H.Y. Xiao, X.T. Zu, Solid State Communications 141. 359–364, (2007).
- [10] Wenhui Xue, You Yu, Yuna Zhao, HuiLei Han, Tao Gao, Computational Materials Science 45. 1025–1030, (2009).
- [11] Bipul Rakshit, Sankar P. Sanyal, Massimo Celino, Solid State Communications 149. 1326–1329, (2009).
- [12] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys 87, 457, (1927).
- [13] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [14] V. Fock, Z.Phys.61, 126; 62,795 (1930).
- [15] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 (1926).
- [16] Xavier Blase, article : Les calculs ab initio en physique du solide, (1999).
- [17] D. Andrew, Molecular Modeling: Principles and Applications (2ed.). Harlow: Prentice Hall. (2001).
- [18] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire .J. Gabay, Paris, (1988).
- [19] A .Ashcroft, Mermin, Solid States Physics, Sanders College Publishing, (1980).
- [20] Jones, S. C, O'Hare, D.J. Chem. Soc. Chem. Comm. 2208-2209. (2003).

## Références

---

- [21] M. Orio. Thèse de doctorat : Etude par la théorie de la fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2007).
- [22] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [23] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [25] M.L. Liver : Mécanique Quantique. B 1000 Bruxelles, (2002).
- [26] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev 140:A1133-A1138, (1965).
- [27] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [28] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [30] S.Baroni,P.Pavone, P.Gianozzi,S.de Gironcoli and E.Molinari,in light scattering in Semi-conducteur Structure and Super lattices,Ed.D.J.Lockwood and J.F.Young,NATO Advenced Study Institutes Ser.B,Plenum Press,New York, (1990).
- [31] P.Giannozzi, S.Gironcoli, p. Pavone, S.Baroni, Phy. Rev. B43, 7231(1991)
- [32] G.Dolling, in Inelastic Scattering of Neutrons in Solids etLiquids,edited by Eland
- [33] M.Born, R. J. Openheimer , Ann.Phys. 84, 457(1927).
- [34] H.Hellmann, Einführung in die quantenchemie.Deticke,Leipzig ,(1937).
- [35] R.P.Feynman,Phys.Rev 56,340, (1939).
- [36] D. R. Hamman, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [37] J. C. Philips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959)
- [38] A. Barry Kunz, Phys. Rev.175, 1147, (1968)
- [39] J. laway, Phys. Rev. 97, 933 (1995).
- [40] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett, 27, 811 (1970).
- [41] M. T. Yin and L. Marvin. Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981).
- [42] D. R. Hamman, M.Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [43] D.Venderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [44] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 1703 (1996).
- [45] C.Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [46] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, Phys. Rev. 59, 208 (1929).
- [47] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1981).
- [48] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 28, 4199 (1982)
- [49] N. Trolhier and J.L. MARTINS. Phys. 11ev1991. B, 43(3) (1993).



## Références

---

- [50] M.C.Payne , M.P. Teter , D.C.Allan, AT.Arias, Rev .Mod.Phys.P1045,64, (1992).
- [51] H. Languer. Thèse de doctorat : Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV. Université Sétif I, (2014).
- [52] J. Kim and T. Hughbanks, Journal of Solid State Chemistry, vol. 149, pp. 242-251, (2000).
- [53] H. F. Franzen and A. V. Hariharan, J. Chem. Thermodynamics, 12, 975-984, (1980).
- [54] W. Xue, You Yu, Yuna Zhao, HuiLei Han, Tao Gao. Computational Materials Science, 45, 1025-1030 (2009).
- [55] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan, Comput. Mater. Sci., 25, 478-492 (2002).
- [56] X. Gonze, B. Amadond, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onidab, Y. Pouillon, T. Rangela, G.M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, and J.W. Zwanziger, Comput. Phys. Commun 180, 2582-2615 (2009).
- [57] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan, A Brief Introduction to the ABINIT Software Package, Z. Kristal 220, 558-562 (2005).
- [58] W. E. Pickett, Comput. Phys. Rev. 9, 115 (1989).
- [59] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3896, (1996).
- [60] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, (1976).
- [61] X. Gonze, Phys. Rev. A, 52, 1086 (1995).
- [62] X. Gonze, Phys. Rev. A, 52, 1096 (1995).
- [63] X. Gonze, C. Lee, Phys. Rev. B 55, 10355 (1997).
- [64] X. Gonze, Phys. Rev. B 55, 10337 (1997).
- [65] Jean-françois Chahot. Mémoire: Applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité matériaux. Université de Montréal,(2006).
- [66] N. Zair. Memoir magister: calcul des propriétés physique des nanoparticules de nitrate d'ammonium en utilisant les méthodes abinitio dynamique moléculaire. U.Chlef, (2010).

## Références

---

- [67] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [68] A.Tebboune, D.Rached, A.Benzair, N.Sekkal, A.H.Belbachir, Phys.Status Solidi (b) 234 2788, (2006).
- [69] Z.J.Chen, H.Y .Xiao ,X.T .Zu ,Solid Stat .Commun .141, 359, (2007).
- [70] A. Bouhemadou, R .Khenata, Phys .Lett.A 362, 476, (2007).
- [71] A.Maachou, B.AmrTani,M .Driz ,Phys .B 388, 384, (2007).
- [72] S. Ugur, F. Soyalp, Solid State Commun. 14,198, (2008).
- [73] P.R. Hernández, A. Muñoz, Int. J. Quantum Chem. 101, 770, (2005).
- [74] J. Hayashi, Shirotani, I. Hirano, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, Solid State Commun. 125, 543, (2003).
- [75] M.A. Omar, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1975).
- [76] S. Desgrener. L.lepage, phys. Rev. B61,8726, (2000).
- [77] P.W. Atkins, Chaleur et Désordre - Le Second Principe de la thermodynamique, collection, p216, (1987).
- [78] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 3<sup>e</sup> éd, Oxford University Press, (1985).
- [79] D. Petit, A. T. Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys 10, 395, (1819).