



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

**Mémoire :**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Master en physique de la matière condensée

Intitulée :

**Etude ab initio des propriétés  
structurales et électroniques des  
composés PbS et PbSe**

**Présenté par:**

*Bacha Dalal*

*Saidane Kaouther*

**Devant le jury:**

<b>Boumali Abdelmalek</b>	Prof	Université Larbi Tébessi	Président
<b>Chaouche Yassine</b>	MCB	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
<b>El hassasna Amira</b>	MAA	Université Larbi Tébessi	Examinatrice

Date de soutenance : 27 mai 2018



## Résumé

L'objectif de ce travail c'est le calcul des propriétés structurales et électroniques de PbS et PbSe dans la phase B1 en utilisant la méthode des pseudopotentiels avec l'approximation GGA. Notre calcul des paramètres d'équilibre structuraux, la constante de réseau, le module de compression et sa dérivée avec la minimisation de l'énergie en fonction de volume, les résultats concorde avec les autres data. Pour obtenir les propriétés électroniques il faut trouver les gaps énergétiques, on a trouvé les valeurs 0.42 ev pour le composé PbS et 0.29 ev pour le composé PbSe dans la phase B1, ces matériaux sont des semiconducteurs avec gap direct. Les résultats sont interprétés avec les densités d'états de ces matériaux et sont en bon accord avec d'autre calcul.

## **Abstract**

The aim of this work is to calculate the structural and electronic properties of PbS and PbSe compounds in the B1 phase, we use the pseudopotentials method within the GGA approximation. Our results of equilibrium structural parameters, lattice constant, compression modulus and its derivative, are obtained with the minimizing of the energy with respect to volume. The results are in good agreement with other data. To evaluate the electronic properties it must determine the values of gap energy, we find 0.42 eV and 0.29 eV of PbS and PbSe respectively in the B1 phase. These results indicate that these compounds are semiconductors with direct gap. Also to discuss the results of gap energy we determined the density of states of each compound and it can be seen that the values are in good agreement with other values with other methods.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو حساب الخواص البنيوية والإلكترونية للمركبين PbS و PbSe في المرحلة B1 باستخدام طريقة شبه الكمون pseudo-potential، مع تقريب GGA. لقد قمنا بحساب مقادير التوازن البلوري، ثابت الشبكة، معامل الانضغاط ومشتقة الاول. بواسطة منحنى الطاقة بدلالة الحجم. النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج الاخرى، بالنسبة للخصائص الالكترونية المتمثلة في حساب نظرية عصابات الطاقة، للحصول على العصابة الممنوعة، وجدنا القيم 0.42 eV للمركب PbS و 0.29 eV للمركب PbSe في الطور B1 ، مما يدل على أنها مركبات شبه ناقلة ذات عصابة مباشرة L-L. يتم تفسير النتائج بكثافة حالات هذه المواد وهي متوافقة بشكل جيد مع الحسابات الأخرى.



## Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions "Allah" tout-puissant de nous avoir donné tout notre force, patience et notre persévérance tout au long de nos études.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Mr. Chaouche Yassine enseignant docteur à l'université Larbi Tebessi de 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.*

*Je veux remercier ensuite l'ensemble des membres du jury ; tout d'abord Monsieur Boumali Abd Almalek professeur à l'université Larbi Tebessi Tébessa, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que Madame El hassasna Amira enseignant à l'université Larbi Tebessi de Tébessa d'avoir accepté l'invitation pour examiner ce travail.*

*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 de notre éducation et notre soutien formation Les enseignant de Physique de Tébessa .*



# SOMMAIRE

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale .....01

## Chapitre I : Notions théorique

I.1. Equation de Schrödinger .....04

I.2 Approximation de Born Oppenheimer .....05

I.3. Approximation de Hartree Fock.....06

I.4. - Equations de Kohn et Sham.....08

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....09

I.6 Approximation de la densité locale (LDA).....12

I.7. Approximation du gradient généralisé (GGA).....13

I-8- Energie totale du système.....14

## Chapitre II : la méthode de calcul

II-1-Evaluation de nombre d'ondes planes.....16

II--1-1 Approximation du cœur gelé.....16

II- -1-2- Approximation du pseudo potentiel.....17

II -3- - Pseudo-potentiels à norme conservée.....18

II--4- Pseudo-potentiels Ultra-soft .....19

II -4-1- Les pseudo-potentiels de Troullier et Martins .....21

II -4-2-. Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter.....22

## Chapitre III : Résultats et discussions

III-1- Cristallographie des matériaux utilisés .....24

III-1-a)-Structure NaCl.....24

III--1-b)- Structure CsCl.....24

III-1-2- La configuration électronique.....	25
III-2- Détail de calcul.....	25
III-3- Propriétés structurales.....	26
III-4- Les propriétés électroniques.....	28
III-4- 1- Les structures de bandes .....	28
III-4- 2- La densité d'états.....	30
Conclusion.....	32
Références.....	33

## Liste des symboles :

H: hamiltonien

$E_{elec}$  : énergie électronique

$H_{elec}$  : la valeur propre de l'Hamiltonien électronique

$V_{eff}$  : potentiel effectif

$\rho(r)$  : la densité

$T_{non-int}$  Représente l'énergie du système non interagissant

$J[\rho(r)]$  : l'interaction coulombienne classique

$V_{él-él}^{cla}[\rho]$  : énergie de Hartree

$T_{él}[\rho]$  : l'énergie cinétique électronique

$V_{él-él}[\rho]$  : l'énergie potentielle

$E_{Ne}(\rho)$  : l'énergie d'attraction électron/noyau

$T(\rho)$  : l'énergie cinétique des électrons

$E_{ee}(\rho)$  : l'énergie électrostatique de répulsion des électrons (énergie de **Hartree**)

$E_{xc}(\rho)$  : l'énergie d'échange et de corrélation.

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  : l'énergie d'échange-corrélation

$\rho(r)$  : la densité

$V^H(\vec{r})$  : le potentiel de Hartree

$V^{xc}(\vec{r})$  : le potentiel d'échange et de corrélation.

$\rho_I^{atom}$  : la densité de charge atomique

$\Omega$  : le volume de la première zone de Brillouin

les fonctions  $\beta_l$  sont des projecteurs localisés dans la région du cœur

$Q_{l,m}(r)$  Sont les pseudo-charges

$c_n$ ; coefficients du polynôme

$p(r) = rR_l^{AE}(r)$  et  $V_{AE}(r)$  est le potentiel écranté « tous électrons ».

$z_{ion}$  : la charge ionique du cœur atomique



$\text{erf}$  : est la fonction erreur

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

$l$  : est le moment angulaire

$p_i^l(r)$  : les projecteurs sont de la forme Gaussiens

$\Gamma$  : représente la fonction gamma.

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I-1</b>	Représentation schématique de différentes méthodes de calcul par la..... DFT	11
<b>II.1</b>	Pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à..... la fonction d'onde exacte.	17
<b>III.1.a.</b>	Structure cristalline du chlorure de sodium NaCl.....	24
<b>III.1.b</b>	Structure cristalline du chlorure de Césium (CsCl).....	25
<b>III-2</b>	Les énergies en fonction de volume du composé PbS pour la phase B1.....	27
<b>III-3</b>	Les énergies en fonction de volume du composé PbSe pour la phase B1.....	27
<b>III-4</b>	Structure de bande du composé Pbs pour la phase B1.....	29
<b>III-5</b>	Structure de bande du composé PbSe pour la phase B1.....	30
<b>III-6</b>	Densité d'états totale et partielle du composé PbS, en utilisant la GGA.....	31
<b>III-7</b>	Densité d'états totale et partielle du composé PbSe, en utilisant la GGA.....	31

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>III-1</b>	Le paramètre du réseau ( $A^0$ ) et le module de compressibilité.....28 (GPa) et sa dérivée (GPa) pour les composés PbS et PbSe dans la phase B1.	
<b>III-2</b>	Gaps énergétiques expérimentales en fonction de la température.....29 des chalcogénide de Plomb PbS, PbSe et PbTe [18].	

## Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits:

- i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes.
- ii) l'essor formidable des moyens informatiques.

La physique des solides a été une percée passionnante au cours des 50 dernières années, grâce au développement de nouvelles techniques de calcul plus rapides qui permettent d'acquérir très rapidement les propriétés de nombreux solides.

Cela permis de la création d'un grand nombre de matériaux utilisés dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, et pour une meilleure compréhension de l'organisation de la matière au sein des structures des atomes atomiques[2].

La structure électronique des solides cristallins dépend de l'hypothèse de la fréquence de cristallisation en traduisant la maille primitive. Si le cristal n'est plus cyclique ou s'il contient des impuretés qui occupent les emplacements de la grille au hasard ou si un alliage peut avoir une concentration relative de ses composants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments [3].

La symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [4].

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur

des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique: tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables. [3]

Les matériaux étudiés dans ce travail PbS et PbSe ont des applications très importantes dans l'industrie des cellules photovoltaïques.

En 1968, Frank HERMANR, et al. [5] ont calculé les structures de bande par la méthode de relativité des composés GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, et PbS, en utilisant la méthode d'échange de Slater basé sur OPW, aussi ils ont calculé les niveaux d'énergies électroniques.

En 1984, T. Chattopadhyay et al. [6] ont trouvé par l'expérience l'effet de la température et la pression dans la transition de phase avec la Stabilité structurale.

1997, ANNA DELIN et al. [7], ont calculé par la méthode FP-LAPW de la famille de chalcogénide, la densité d'état totale, la densité d'état partielle, les structures de bande avec l'énergie de Fermi pour lignes des hautes symétries et les fonctions diélectriques de ces composés.

2002, D.M. Freik et al. [8] ont calculé les mécanismes de diffusion des électrons dans le monocristallin et la diffusion des porteurs sur des phonons optiques polaires, représentations théoriques de la diffusion des porteurs sur les phonons optiques polaires à la température de Debye. ont trouvé par l'expérience la relation entre la mobilité du porteur et sa concentration en cristal PbS à la température différente

2003, Yu-Ming Lin. Et al. [9] ont trouvé par l'expérience les propriétés thermoélectriques des nanofils de super-réseau

2004, E.A. Albanesi et al. [10] ont calculé les spectres optiques des semi-conducteurs de VI-IV PbS PbSe et PbTe. Par l'approximation GGA et LDA en comparaison, ils ont déterminé, la densité d'états, totale et partielle. En tenant compte le spin-orbite E.A. Albanesi et al. ont obtenu pour PbS PbSe et PbTe les bandes d'énergie, les fonctions diélectrique imaginaire et réelle a été calculé par les deux approximations LDA et GGA et comparé par les mesures expérimentales.

2009, Wanli Ma et al. [11] ont fait l'expérience pour obtenir une cellule photovoltaïque des nano-cristaux ternaires de  $PbS_xSe_{1-x}$  et la dispersion arrière a été utilisée pour mesurer la quantité relative de soufre dans le produit par rapport à la quantité relative de soufre dans la solution d'injection de précurseur.

2011, M Cardona, et al. [12] ont calculé les Propriétés optiques des semi-conducteurs et électrodynamique macroscopique, Susceptibilité électrique linéaire, coefficients d'absorption, de réflexion et de transmission et indices de réfraction et les effets morphiques sur les constantes diélectriques et de la température et d'un champ électrique à courant continu (effet électro-optique) et ils ont calculé le Couplage aux modes de polarisation sans dispersion (polaritons de phonons).

2014, Li Wei et al. [13] ont étudié la conductivité thermique de PbS, ont la capacité calorifique pour PbS.

Ce mémoire comprends trois chapitres en plus d'une introduction générale et une conclusion sachant que ; le premier chapitre traite des bases de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que des équations de Kohn-Sham et des diverses estimations utilisées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Le deuxième chapitre: Le formalisme de la méthode pseudo-potentiel des ondes planes augmentées linéarisées, utilisée dans cette étude.

Les résultats de nos calculs et interprétations ainsi que la comparaison avec Un travail théorique et empirique est le troisième objectif

Enfin, ces chapitres suivront une conclusion générale, dans laquelle nous essaierons de tirer des leçons pour les travaux futurs.



# CHAPITRE I :

## Notions théorique

### I-1- L'équation de Schrödinger :

L'état d'un système à  $M$  noyaux et  $N$  électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\varphi$  satisfaisant à l'équation de **Schrödinger** [14] qui permet de rendre compte du comportement des systèmes constitués des électrons et des noyaux. Selon les applications des solides il est possible d'étudier la structure atomique et autres propriétés physiques.

$$H\varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (\text{I-1})$$

L'indépendance du hamiltonien avec le temps qui nous amènons à résoudre une équation stationnaire et la fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi = \Psi \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right) e^{iEt/\hbar} \quad (\text{I-2})$$

$$H | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \quad (\text{I-3})$$

Le terme défini en I-4 ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en général pas considéré.

L'hamiltonien pour un système moléculaire à  $M$  noyaux et  $N$  électrons avec le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à le définir comme suit:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{I-4})$$

Soit :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A,B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{A,B}} \quad (\text{I-5})$$

Les deux premiers termes de l'équation correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.



Les trois derniers sont l'ensemble des interactions coulombiennes pour chaque couple de particules: électron-noyau, électron-électron, noyau-noyau. À ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de  $(\mathbf{N} + \mathbf{M})$  particules en interaction.

La différence de masse entre les électrons et les noyaux donne un premier niveau d'approximation.

## I-2- L'approximation de Born-Oppenheimer :

Le fait que la masse d'un noyau quelconque est supérieure à celle de l'électron qui se base à introduire l'approximation de **Born-Oppenheimer** [15].

Les noyaux seront considérés comme figés, en d'autres termes, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé.

La configuration électronique peut être ainsi considérée comme complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les ions durant leurs déplacements.

Alors, il nous fallait résoudre l'équation de **Schrödinger** d'un système à  $\mathbf{N}$  électrons et  $\mathbf{M}$  noyaux, ce problème amène à la résolution de l'équation de **Schrödinger** pour un système à  $\mathbf{N}$  électrons ressentant le potentiel des noyaux.

**L'Hamiltonien** ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ( $T_e$  et  $V_{en}$ ) et bioélectronique ( $V_{ee}$ ).

$$H = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (\text{I-6})$$

Ou bien:

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} \quad (\text{I-7})$$

L'énergie totale est la somme :

$$E = E_{ele} + E_{nuc} \quad (\text{I-8})$$

Avec  $E_{elec}$ ,  $H_{elec}$  sont l'énergie électronique et la valeur propre de l'**Hamiltonien** électronique **respectivement**. La résolution de l'équation de **Schrödinger** peut donc se limiter au problème électronique.

Pour l'instant, la fonction d'onde d'un système d'électrons dans un champ de noyaux semble juste utile par la valeur de l'énergie du système qu'elle nous permet de connaître.

Elle n'a effectivement aucune signification physique en elle-même, mais son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique.

### I-3- L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Born-Oppenheimer est souvent couplée à l'approximation de **Hartree** [3], où les électrons sont tout de même indépendants, car l'**Hamiltonien** s'écrit comme une somme d'opérateurs de **Fock** [17], qui sont mono-électroniques.

Cela dit, les électrons subissent quand même l'influence des autres électrons sous la forme d'un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . Cette vision est très répandue dans les différentes méthodes de chimie quantique.

$$H_e = \sum_i H_i \quad (\text{I-9})$$

La fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, parce qu'elles sont orthogonales entre elle pour chaque électron correspond une orbitale.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I-10})$$

L'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{I-11})$$

Cette fonction n'est pas cohérente avec le principe de Pauli Ce qui indique que  $\psi$  doit être changé si deux arguments sont échangés Pour résoudre ce problème, la fonction d'onde est décrite comme le sélecteur Slater [18] construit à partir des  $N$  spin-orbitales (les spin-orbitales y proviennent des  $N/2$  orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-12})$$

Cette fonction d'onde électronique idéale, réalisée pour la puissance la plus faible, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte.

Dans le sens du changement, le choix des meilleures orbitales orbitales correspond à l'énergie électronique minimale (E)

La procédure de réduction d'énergie est une procédure auto-cohérente avec des limitations orthonormées orbitales

$$E[\Psi] = \frac{\int \Psi^* H \Psi}{\int \Psi^* \Psi} d\tau \quad (\text{I-13})$$

Le calcul de la variance montre que chaque fonction d'onde  $\psi(r)$

Devrait en soi être une solution à l'équation différentielle du second ordre sous la forme d'une équation afin de rendre l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  minimale. qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + V_d \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I-14})$$

V : est le potentiel d'une interaction directe.

Dans ce modèle, nous traitons le nuage électronique vu par l'électron comme une distribution régulière de charges négatives avec la densité de charge  $\rho(r)$  déterminée par :

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (\text{I-15})$$

Le terme d'échange est défini par :

$$V_{exch} = - \sum_{i \neq j} \int \frac{\Psi^*(r') \Psi(r')}{|r-r'|} \Psi_j(r) dr' \quad (\text{I-16})$$

On obtient ainsi les équations de **Hartree-Fock**

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_d\right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{i \neq j} \int \frac{\Psi^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \Psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-17})$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, la définition de l'énergie totale du système en fonctionnelle d'onde.

Cette méthode prend l'échange électronique dans le compte Mais nous ignorons le lien entre le mouvement de l'électron et le mouvement des autres Les méthodes dérivées de l'approximation Hartree - Fock prennent en compte qu'une partie de l'énergie de liaison est dirigée vers les petits systèmes la théorie de la fonctionnelle de la densité des molécules plus grosses ou des solides est plus appropriée.

#### I-4- Les équations de Kohn et Sham :

La fonction globale de Hohenberg Kohn n'est pas définie analytiquement en plus ne sais pas comment réagir sur  $\rho(\mathbf{r})$  pour réduire l'énergie Cohen et Sham ont été pris en compte [19].

Ils ont montré comment il a été possible, formellement, de remplacer le problème de l'interaction multi-électron par un système exact d'équations cohérentes d'un électron.

Cela permet de séparer tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation. Kohn Sham fonctionnel peut être écrit à partir de l'énergie totale d'un système électronique dense d'états

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T^{non-int}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{I-18})$$

$T^{non-int}$  Représente L'énergie du système non interagissant, elle est donnée

par:

$$T^{non-int} = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_i|^2 \quad (\text{I-19})$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$  est l'interaction coulombienne classique, a l'expression suivante :

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I-20})$$

$\int V_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$  est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur et  $E_{\text{xc}}$  est l'énergie d'échange et de corrélation, ainsi, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-21})$$

Le terme échange et corrélation résulte de l'interaction électron-électron.

Seule la valeur minimale du kham fonctionnel de l'énergie totale a une signification physique réelle, mais les équations de Kohn-Sham sont une description parfaitement précise du problème.

Cependant, ces équations ne sont pas solubles dans l'état puisque la potentielle d'échange de lien est inconnue. Il est en fait une approximation de ce terme qui est à la fois le plus pratique et le plus important.

### **I-5- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

La théorie DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) est la théorie qui a permis la grande évolution que nous connaissons du calcul ab initio. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [20] est de donner une justification théorique à l'idée qu'une certaine densité électronique correspond à un potentiel externe unique. En effet le potentiel  $V(\mathbf{r})_{\text{ext}}$  est déterminé, à une constante près, grâce à la densité électronique, Donc l'énergie totale est une fonction unique de densité électronique.

$$E = E[\rho] \quad (\text{I-22})$$

Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de  $V_{\text{él-él}}$  la partie classique, énergie de Hartree  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$ .

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

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I-23})$$

Hohenberg et Kohn, ont aussi prouvé que:

- La densité électronique minimisant l'énergie totale correspond à l'état fondamental du système:

$$E_0 \langle E[\rho] \Rightarrow E_0 = \min E[\rho] \quad (\text{I-24})$$

- Cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule:

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (\text{I-25})$$

La densité d'essai définit son propre **Hamiltonien** et de même sa propre fonction d'onde d'essai. La partie universelle de la fonctionnelle est appelée la fonctionnelle de **Hohenberg-Kohn** :

$$E[\rho] = \underbrace{\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{E_{Ne}(\rho)} + T(\rho) + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{E_{ee}(\rho)} + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I-26})$$

Où :  $E_{Ne}(\rho)$  est l'énergie d'attraction électron/noyau,  $T(\rho)$  l'énergie cinétique des électrons,  $E_{ee}(\rho)$  l'énergie électrostatique de répulsion des électrons (énergie de **Hartree**) et  $E_{xc}(\rho)$  l'énergie d'échange et de corrélation.

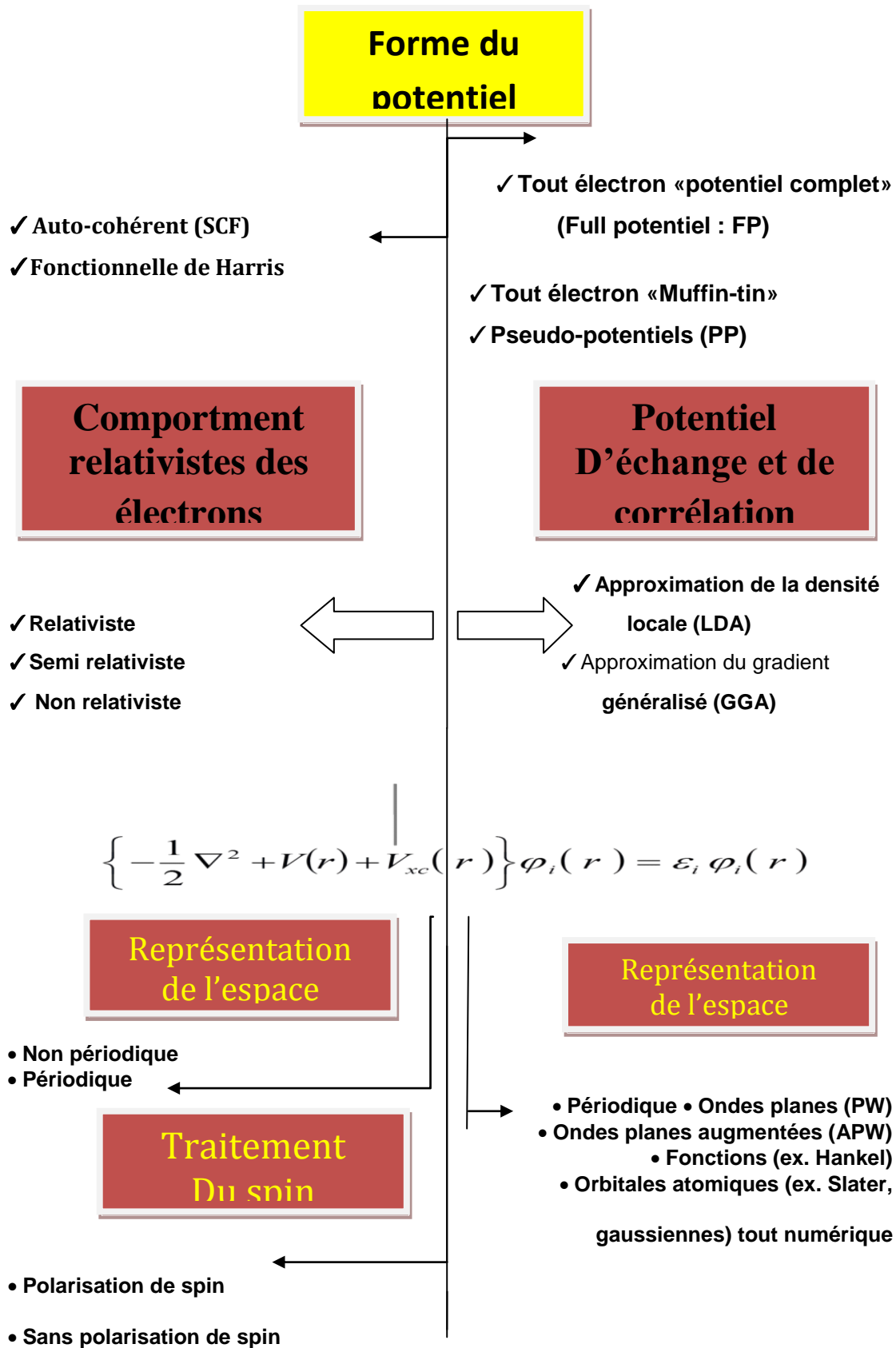


Figure I-1 : représentation schématique de différentes méthodes de calcul par la DFT

### I-6- L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de densité locale (LDA) [21] Son idée est de considère le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ .

Cette approximation est la base de toutes les fonctions de l'interdépendance moderne dans le domaine de l'échange et peut être définie comme suite :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \\ E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] \end{cases} \quad (\text{I-27})$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I-28})$$

$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(r)$ . De plus,  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{I-29})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [22] (symbolisé par  $S$  du fait que cette expression fut reprise par **Slater**) est connu exactement :

$$\epsilon_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-30})$$

Avec :

$$\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \quad \text{et} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0} \quad (\text{I-31})$$



La partie de corrélation  $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$  ne peut être exprimée exactement, même dans l'approximation du gaz homogène. Il a été peint pour des gaz d'électrons homogènes en utilisant la simulation de Monte-Carlo par Ceperley et Alder [23]. L'expression analytique a été dessinée par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [24].

C'était l'utilisation fonctionnelle la plus locale du lien jusqu'en 1992 avec l'aspect fonctionnel du Perdew et Wang [25].

### I-7- L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Par ois LDA ne donne pas des résultats plus proches de celles dans la littérature, cela mène de nous presser à passer d'une autre approximation de tel sort, on prend en considération ces écarts dans l'échange et l'association de carrière.

L'approximation du Gradient Généralisée (GGA) est définie comme l'échange fonctionnel et la corrélation, qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi de la gradation locale de cette densité:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I-32})$$

La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration  $\mathbf{F}(\zeta)$  dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] \mathbf{F}(\zeta) d^3r \quad (\text{I-33})$$

$$\text{Avec : } \zeta = \frac{|\nabla\rho|^2}{\left[2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\right]^2 \rho^{\frac{5}{3}}} \quad (\text{I-34})$$

La partie corrélation reprend la para-métrisation de la LDA en ajoutant

✓ soit une nouvelle para-métrisation pour le gradient. C'est l'état fonctionnelles B (Becke) [26], PW (Perdew-Wang) [27] ou bien encore mPW [28] (modified Perdew-Wang).

✓ Le terme est plus théoriquement en utilisant seulement des constantes de base, telles que PBE fonctionnelle (Perdew-Burke-Ernzerhof) [29]

### I-8- Energie totale du système:

En utilisant l'approximation du pseudo-potentiel non local et des orbitales pseudo-atomiques proposées dans le code de calcul ABINIT, VASP, SIESTA,..... l'univers standard à un seul électron de Hamilton, de Kohn-Sham [31], peut être écrit comme suit:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \quad (I-35)$$

Où  $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$  est l'opérateur énergie cinétique.  $V_I^{local}(\vec{r})$  et  $\hat{V}_I^{KB}$  sont respectivement, le pseudo-potentiel local et le pseudo-potentiel non-local (**Kleinman-Bylander**) de l'atome  $I$ .

Le premier terme identifie l'emplacement atomique  $V^H(\vec{r})$  et  $V^{xc}(\vec{r})$  sont respectivement, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation.

en remplissant les fonctions de base avec des charges atomiques de l'équivalence appropriée pour éliminer la contribution à long terme de la puissance locale focalisée en  $V_I^{local}$  noyau I, nous construisons la densité de charge atomique  $\rho_I^{atom}$ ,

La densité de charge crée des potentiels électrostatiques locaux  $V_I^{atom}(\mathbf{r})$  concentrés sur le même noyau ; Notons que puisque les orbitales atomiques de la base sont nulles à partir du rayon des coupures  $r_I^c = \text{Max}_l(r_{Il}^c)$ , le potentiel de l'atome neutre,  $V$  peut s'écrire comme suit:

$$V_I^{AN} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom} \quad (I-36)$$

Ce potentiel est également nul pour un rayon supérieur au rayon de coupure [32].

En désignant par  $\delta\rho(\mathbf{r})$  la différence entre la densité de charge électronique auto-cohérente  $\rho(\vec{r})$  et la somme des densités atomiques  $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$  :

$$\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \sum_I \rho_I^{atom}(\vec{r}) \quad (I-37)$$

Cette différence de densité  $(\delta\rho(\vec{r}))$  nous oblige à ajouter un potentiel électrostatique  $\delta V^H(\vec{r})$  à l'Hamiltonien qui s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{AN}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (I-38)$$

Les éléments de matrice des deux premiers opérateurs nécessitent uniquement un calcul d'intégrales à deux centres [32]. Elles sont calculées dans l'espace réciproque et tabulées en fonction des distances intra-atomiques.

Les autres termes sont des potentiels que l'on calcule dans un maillage tridimensionnel de l'espace direct.

L'énergie totale de **Kohn-Sham** [30] peut s'écrire comme la somme d'une énergie de bandes et de termes correctifs, dus au fait qu'un électron est compté deux fois dans les sommations.

Le terme de bandes est la somme des énergies correspondant aux états occupés  $\Psi_i$ :

$$E^{BS} = \sum_i n_i \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} = \text{Tr}(H\rho) \quad (I-39)$$

Où les indices sur les spins et les vecteurs  $k$  sont omis pour la clarté de la rédaction. A la convergence, les  $\Psi_i$  sont simplement les vecteurs propres de l'**Hamiltonien**. Les termes correctifs sont des fonctionnelles simples de la densité de charge électronique et des positions atomiques. L'énergie totale de **Kohn-Sham** peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} - \frac{1}{2} \int V^H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int (\epsilon^{xc}(\vec{r}) - V^{xc}(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (I-40)$$

où  $I$  et  $J$  sont les indices des atomes,  $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ ,  $Z_I, Z_J$  sont les charges ioniques et  $\epsilon^{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r})$ , la densité d'énergie d'échange et de corrélation.



**CHAPITRE II :**  
**La méthode de calcul**

## II -1-Evaluation de nombre d'ondes planes:

La théorie de Bloch montre que l'on peut développer la fonction d'onde sur la base d'une onde plane Mais pas très efficace dans la description des électrons du cœur dans un tel développement, En effet ; pour d'écrire fortement les orbitales locales nécessite un très grand nombre d'ondes planes.

Par Exemple: Les composantes de Fourier doivent être calculées jusqu'à la valeur  $q \approx \frac{2\pi}{\delta}$  pour décrire l'extension thermique

, Qui correspondent au solide à propose  $\frac{4}{3\pi q^3 \Omega}$  des ondes planes, ou est la taille de la première région du Brillouin

Où  $\Omega$  est le volume de la première zone de Brillouin. Une estimation pour l'orbitale 1s du carbone dans le diamant conduit à environ 250 000 ondes plane.

De plus, vous devriez être capable de suivre les oscillations rapides des états de valence dans la région du cœur oscillations, permettent, d'assurer l'orthogonalité avec les états de cœur requise du principe d'exclusion de Pauli.

Enfin, la résolution est basée directement sur tous les états de la fonction d'onde qui ne sont pas envisageable numériquement.

### II-1-1 Approximation du cœur gelé

Presque les propriétés physiques et chimiques des solides sont reliés par les particules qui sont attachés aux noyaux ; les électrons de valence et les électrons de noyau.

La liaison covalente est formée principalement par les électrons de valence

Par conséquent, nous pouvons supposer que les électrons du cœur ne sont que légèrement affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux d'un atome isolé: c'est

L'approximation du cœur gelé. En termes de densité, cela signifie supposer ce qui suit:

$$n(r) = n_{\text{coeur}}^{\text{atomique}}(r) + n_{\text{solide}}^{\text{valence}}(r)$$

La séparation entre électrons et électrons de valence n'est pas toujours très nette: tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré.

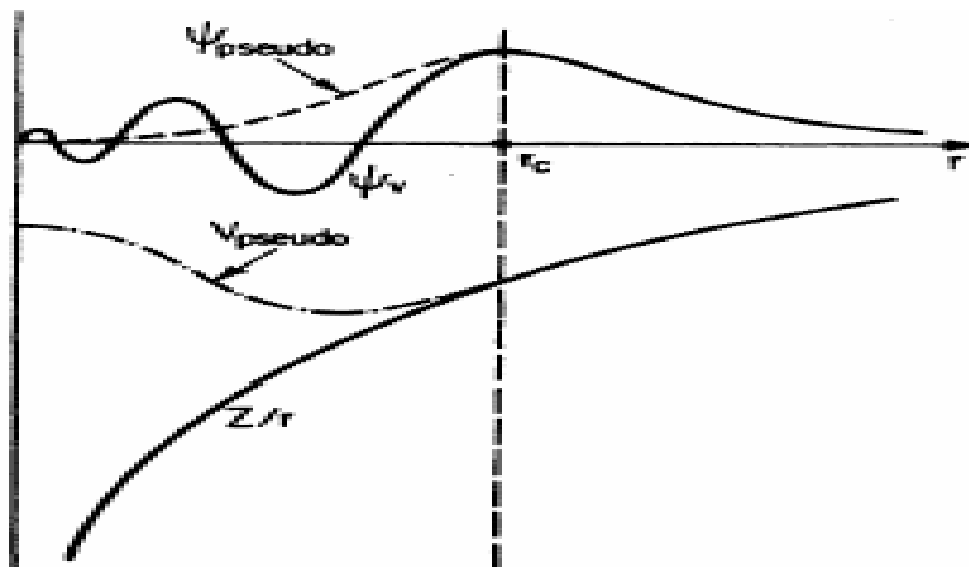
### II -1-2- Approximation du pseudo potentiel:

Le concept de pseudo-potentiels a été étudié dans les années 1970.

Cette approximation permet le développement de la fonction d'onde de valence sur un nombre d'ondes planes.

Il consiste à substituer des potentiels ioniques  $V_{\text{él-nu}}$  par un pseudo-potentiel qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes  $\psi_{\text{ps}}$  plutôt que les vraies fonctions d'onde et ont les mêmes conditions que l'équation de Schrödinger atomique. Cette idée c'est développée depuis la fin des années 1950 et les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [33 34].

Ce potentiel est construit pour reproduire les propriétés de propagation des fonctions d'onde de valence réelle,



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

$$V_{PS}(R) = V_{\text{ét-nu}}(r)$$

$$\psi_{ps}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$$

Pour:  $\|\mathbf{r}\| > r_c$

Considérons le pseudo-potential modèle pour remplacer celui du noyau et des électrons de cœur, qui, au-delà de la région de cœur se réduit au potentiel de Coulomb:  $\frac{-Z_{\text{ion}}}{r}$

Le pseudo-potential est écrit de façon générale comme un développement sur les harmoniques sphériques  $|Y_{l,m}\rangle$  soit:

$$V_{ps} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \langle Y_{l,m}| \quad (\text{II.01})$$

Ce terme est local à la variable  $r$  mais pas aux variables angulaires  $\theta$  et  $\phi$

Puis appelé pseudo local. Cependant, le potentiel du coulomb original est local car il ne dépend pas du nombre quantique  $l$ .

En conséquence, le pseudo-potential est également localement en delà la région de cœur et vérifié

On peut alors des composer  $V_{ps}$  sous la forme :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = V_{loc}(\mathbf{r}) + \delta V_{nl}(\mathbf{r}) \quad \text{Avec } \delta V_{nl}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad \text{pour } r > r_c \quad (\text{II.02})$$

Où  $V_{loc}$  est une contribution locale et  $\delta V_{nl}$  est non locale

Pour déterminer alors toute l'information, qui est déjà contenue dans la partie radiale  $V_l(r)$ , on peut soit utiliser une approche empirique en ajustant le potentiel à des données atomiques, soit construire le pseudo-potential de façon à reproduire les propriétés de valence calculées pour l'atome isolé.

### II-3- Pseudo-potentials à norme conservée

Les chercheurs travaillaient sur la reproduction dans une gamme d'énergie aussi large que possible, Avec un réel potentiel dans différents environnements. Il s'agit du concept de la transférabilité: le pseudo-potential des états nucléaires est créé pour être utilisé dans un solide. Puisque l'énergie du système est fonction de la densité, il est alors nécessaire de décrire avec

précision que la pseudo-fonction d'onde en dehors du cœur génère la même intensité que la fonction de l'onde réelle. Cette idée conduit à l'identification d'un ensemble de critères pour construire un bon pseudo-potentiel [35]:

-Dans la même configuration atomique, les énergies d'équivalence de la fonction d'onde électronique et la fonction pseudo-onde de sont égales.

-La fonction pseudo-onde est déterminée avec la fonction d'onde électronique complète derrière le faisceau de cœur  $r_c$ .

- La charge intégrée est maintenue dans la zone du cœur:

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (\text{II.03})$$

Cette caractéristique garantit que la capacité électrostatique supérieure à  $r_c$  est la même pour la répartition de la charge, grâce à la théorie de Gauss. C'est la condition de conservation de la norme.

- Dérivée logarithmique des fonctions d'onde déterminée par:

Arrivée :  $r_c$

$$\mathbf{D}(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{r}_c) = \mathbf{D}^{ps}(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{r}_c) \quad (\text{II.04})$$

À partir des deux dernières conditions, nous ne constatons que l'application de cette procédure conduit à un potentiel avec une bonne transférabilité.

## II -4-Pseudo-potentiels Ultra-soft :

Nous venons de voir que les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, Mais cela se fait souvent au détriment des coupures d'énergie et donc le temps de calcul est assez élevé. En effet, il est nécessaire d'avoir une énergie maximale très élevée pour décrire les orbitales de liaison qui occupent une grande partie de leur poids dans la région de cœur: dans le cadre des pseudo-potentiels à norme conservée, Ainsi, nous ne pouvons pas réduire l'énergie de coupure sans perdre cette information. Ceci est appelé pseudo-potentiel dur. Pour les systèmes constitués de différents éléments, Il suffit d'être dur pour être obligé d'utiliser une



énergie de coupure élevée: le pseudo-potentiel le plus difficile détermine la puissance de énergie de coupure.

Pour surmonter ce déséquilibre, Vanderbilt a suggéré [36] la méthode de construction

Diffère des exigences de maintien de la norme tout en maintenant les autres conditions mentionnées ci-dessus, ce qui permet de générer des fonctions d'onde plus flexibles.

Ainsi, pour construire une densité électronique, il faut augmenter la pseudo-densité par une fonction localisée suffisante dans la région centrale. Cela conduit à :

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{i}} |\phi_{\mathbf{i}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\mathbf{l};\mathbf{m}} \langle \phi_{\mathbf{i}} | \beta_{\mathbf{l}} \rangle Q_{\mathbf{l};\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \langle \beta_{\mathbf{m}} | \phi_{\mathbf{i}} \rangle \quad (\text{II. 05})$$

Où les fonctions  $\beta_{\mathbf{l}}$  sont des projecteurs localisés dans la région du cœur et  $Q_{\mathbf{l};\mathbf{m}}(r)$  Sont les pseudo-charges, sur les quelles on applique un processus de pseudisation.

La présence de conditions supplémentaires dans l'expression de la densité électronique rend l'utilisation de ces pseudo-potentiels un peu spécifique ; des précautions spéciales doivent être prises. Plus précisément, il est nécessaire d'utiliser le critère de convergence pour une plus grande densité pour évaluer correctement les charges croissantes, c'est-à-dire prendre:

$$\mathbf{E}_{\text{cd}} > 4\mathbf{E}_{\text{c}}$$

Cette approche est maintenant largement utilisée

Dans les comptes ab-initio, Surtout pour les métaux de transition. Plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudo-potentiels ultra-soft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et de mémoire requis pour un calcul sont fortement réduits.

Malgré cet avantage, ce pseudo-potentiel présente un inconvénient principalement lié aux difficultés de génération, et pour certains périmètres matériels, les fausses possibilités qui en découlent ne garantissent pas une meilleure transférabilité, ce qu'est l'état du matériau hautement magnétique.

Pour surmonter ces failles, Bloch a développé une méthode PAW avec une approche pseudo-potentielle formulée par Kress et Joubert. Il est basé sur les mêmes idées que les

pseudo-potentiels ultra-soft mais est une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité.

### II -4-1 . Les pseudo-potentiels de Troullier et Martins :

Troullier et Martins ont proposé un paramétrisation pour des pseudo-potentiels à normes conservées. Tout d'abord, il étend le pseudo fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique, qui agit comme un  $r^l$  pour petit  $r$  et qui n'a pas de nœuds:

$$R_l^{\text{ps}}(r) = \begin{cases} R_l^{\text{AE}} & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.06})$$

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

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

-Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure:

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |R_l^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.07})$$

La continuité du pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à  $r_c$ :

$$p(r) = \ln \left[ \frac{p(r_c)}{l+1} \right] \quad (\text{II.08})$$

$$p'(r_c) = \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \quad (\text{II.9})$$

$$p''(r_c) = 2V''_{\text{AE}}(r_c) - 2\varepsilon_1 - \frac{2(l+1)}{r_c l} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{II.10})$$

$$p'''(r_c) = 2V'_{\text{AE}}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II.11})$$

$$p^{4'}(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (II.12)$$

-La courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine  $V''_{scr,l}(0) = 0$ , qui se transforme à la condition  $c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0$  pour obtenir un pseudo-potentiel bien lisse.

Où  $p(r) = rR_1^{AE}(r)$  et  $V_{AE}(r)$  est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont par rapport à  $r$ .

#### II -4-2-. Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter :

Hartwigzen Geodecker Hutter a présenté de petites modifications sous la forme d'un pseudo-potentiel analytique de Bachelet-Hamman-schluter. La caractéristique de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [37] a également été utilisée dans sa construction [38]

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = -\frac{z_{ion}}{r} \text{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[ C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (II.13)$$

Où  $z_{ion}$  est la charge ionique du cœur atomique et  $\text{erf}$  est la fonction erreur ; c.-à-d. la charge de valence est plus la charge totale.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_i^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (II.14)$$

Où  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques,  $l$  est le moment angulaire et les projecteurs  $p_i^l(r)$  sont de la forme Gaussiens:

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}{r^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II. 15})$$

$\Gamma$  : représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs intrinsèques et les charges dans la région de cœur de l'atome et le pseudo-atome

Une particularité de leur pseudo-potentiel est qu'ils "ajustent" les paramètres directement à partir des valeurs intrinsèques et des charges calculées en impliquant tous les électrons, plutôt que de faire un fit analytique ou numérique qui répète des pseudo-fonctions qui ont la même construction pour ce dernier.





**CHAPITRE III :**  
**Résultats et Discussions**

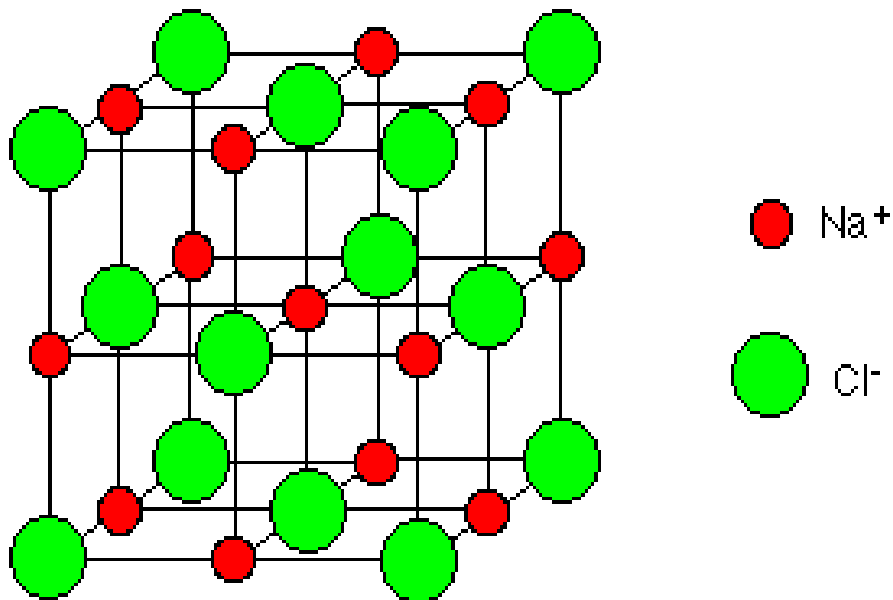
### III-1- Cristallographie des matériaux utilisés :

#### III-1-1-Structures cristallines :

Les matériaux étudiés dans notre travail ont deux structures (phases) : NaCl et CsCl.

##### a) Structure NaCl:

Le chlorure de Sodium NaCl appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (#225) et les atomes sont situés à  $(0, 0, 0)$  pour les cations et  $(0.5, 0.5, 0.5)$  et pour les anions. [39]



**Figure III.1.a.** Structure cristalline du chlorure du sodium NaCl

##### b) Structure CsCl:

Le chlorure de Césium CsCl a un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (# 221) et les positions sont  $(0, 0, 0)$  pour les cations et  $(0, 5, 0, 5, 0, 5)$  pour les anions. [39]

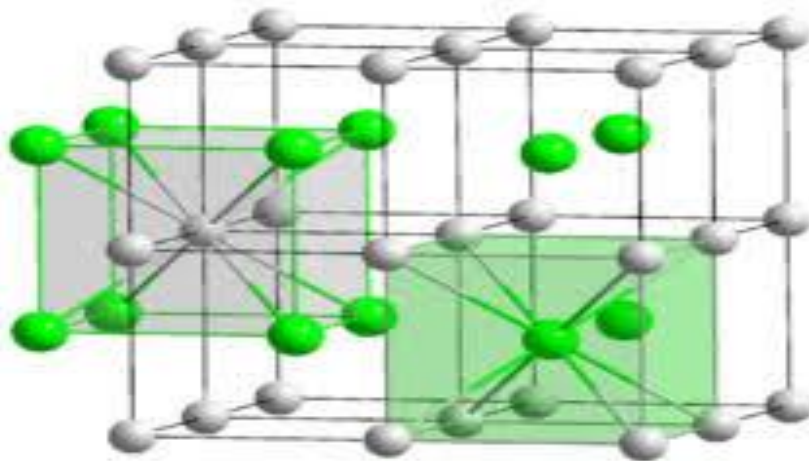


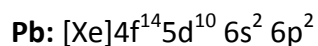
Figure III.1.b Structure cristalline du chlorure du Césium (CsCl)

### III-1-2- La configuration électronique:

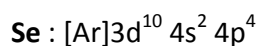
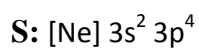
#### \*Structure électronique et Propriétés physiques du plomb :

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le mot et le symbole viennent du latin plumbum.

Le plomb est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable. C'est un élément de la table périodique. [40]



Le soufre est un élément chimique de la famille de chalcogène.



### III-2- Détail de calcul :

Dans notre travail on va étudier les propriétés structurales et électroniques des composés PbS et PbSe dans la phase NaCl. En utilisant la méthode de calcul qui est les pseudo-potentiels dans le cadre de la DFT avec le code ABINIT [41], avec le



terme d'échange et de corrélation traité par l'approximation GGA. Après un test de convergence, les paramètres d'entrés dans le code est comme suite ; pour le nombre de points nkpt (La méthode de Monkhorst et Pack [42]), on a utilisé 4x4x4, l'énergie ecutoff est 40 Hartree pour les deux composés PbS et PbSe dans la phase B1. Les pseudo-potentiels utilisés sont celle de Troulier et Martins [43].

### III-3- Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales des composés binaires PbS et PbSe a été effectué dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Un calcul auto cohérent (self-consistent) de l'énergie totale a été effectué pour différents volumes autour de l'équilibre. Afin de déterminer les paramètres d'équilibre ; le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée pour deux composés dans la phase B1. Les figures (**Figure III-2** et **Figure III-2**) Sont les courbes obtenues de l'énergie ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [44].

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (\text{III.01})$$

où  $E_0$  est l'énergie totale au volume d'équilibre :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$$

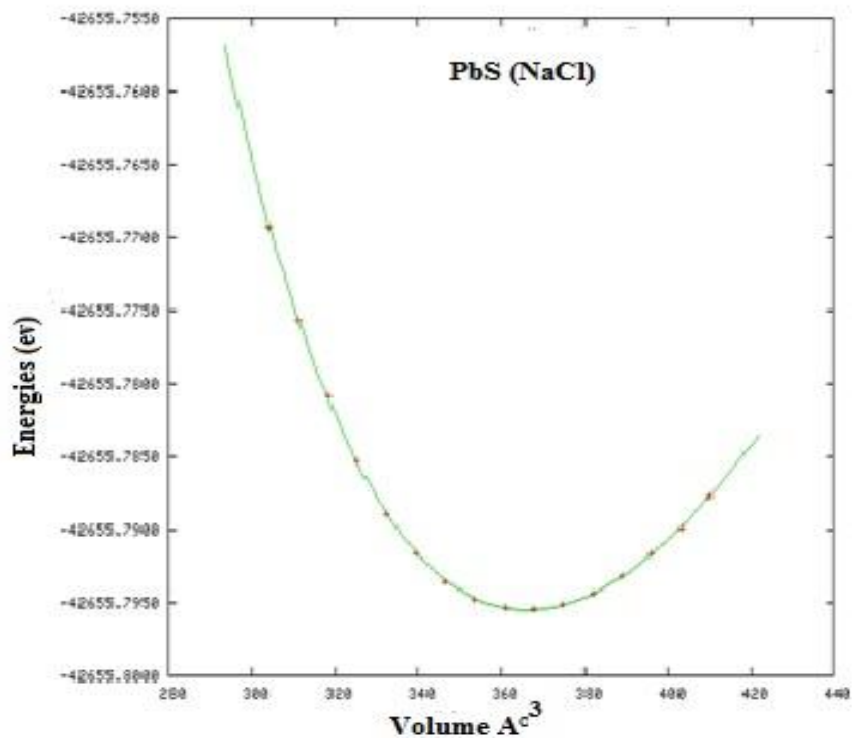


Figure III-2 : les énergies en fonction de volume du composé PbS pour la phase B1.

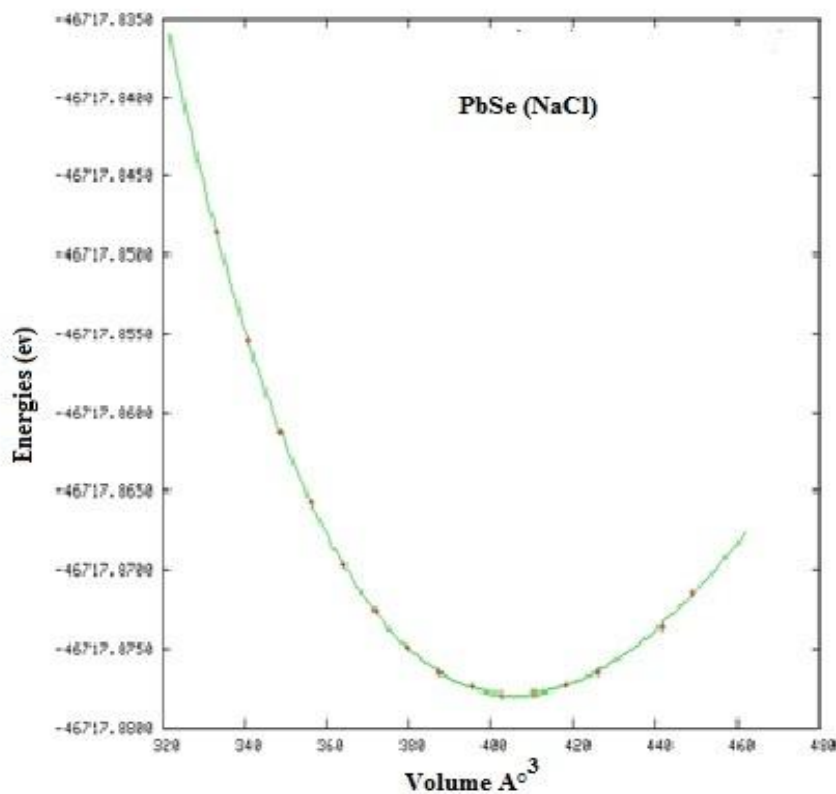


Figure III-3: les énergies en fonction de volume du composé PbSe pour la phase B1.

Les résultats numériques sont résumés avec d'autres résultats obtenus par d'autre calcul dans le tableau III-1. Les résultats sont en bon accord avec d'autres résultats pour les deux composés.

GGA		PbS								
		notre calcul			autres calculs [45] [46]			exp		
		$a_0(A^0)$	B(GPa)	B'	$a_0(A^0)$	B(GPa)	B'	$a_0(A^0)$	B (GPa)	B'
		6.008	66.03	4.16	6.012[45] 5.906[46] 6.012[47]	53.3[45] 66.3[46] 53.3[47]	4.637[45] 4.38 [46]	5.929[48]	52.9[48]	

GGA		PbSe								
		notre calcul			autres calculs [45] [46]			exp		
		$a_0(A^0)$	B(GPa)	B'	$a_0(A^0)$	B(GPa)	B'	$a_0(A^0)$	B (GPa)	B'
		6.221	48.09	3.864 4	6.196[45] 6.098[46] 6.196[47]	49.1[45] 60.8[46] 49.1[47]	4.425[45] 4.56[46]	6.11[48]	54.1[48]	

**Tableau III-1 :** Le paramètre du réseau ( $A^0$ ) et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée (GPa) pour les composés PbS et PbSe dans la phase B1.

### III-4- Les propriétés électroniques :

#### III-4- 1- Les structures de bandes :

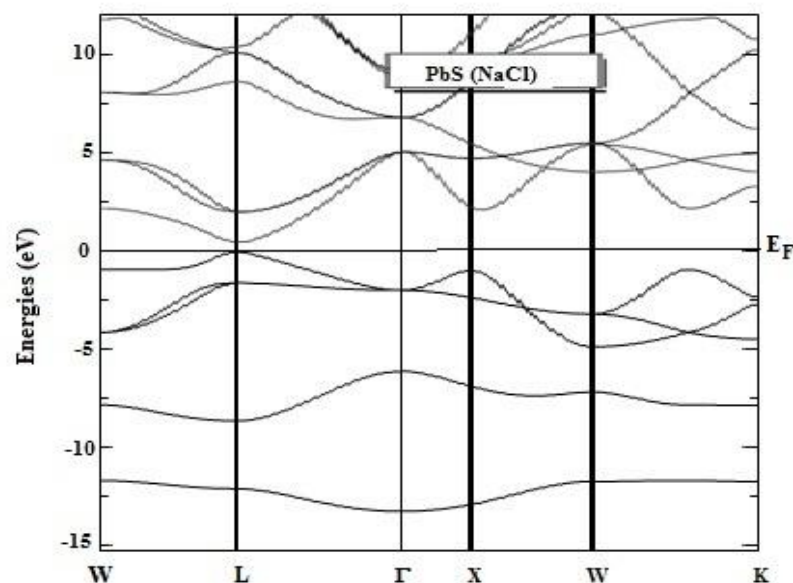
La nature des matériaux est souvent décrite par les énergies, qui sont présentés par les propriétés électroniques qui sont les bandes d'énergies. Cette dernière est décrite par les états d'énergie fournis pour les électrons dans l'espace réciproque ou dans l'espace du guide d'ondes  $\vec{k}$ . L'évolution de l'énergie électronique est représentée par la courbe  $E(k)$  en fonction de vecteur d'onde  $k$  à rester dans une direction remarquable pour la distance  $k$ , c'est-à-dire la direction des cristaux de la grille réciproque. Cette description est généralement simplifiée en regardant les variations d'énergie  $E(k)$  selon des points de hautes symétries dans l'espace réciproque. La structure de bande est la relation entre l'énergie des particules et le vecteur d'onde  $k$  ;  $E(k)$ .

Les propriétés électroniques telles que les structures de bandes aux points de hautes symétries dans la zone de Brillouin et la densité électronique sont figurées dans les

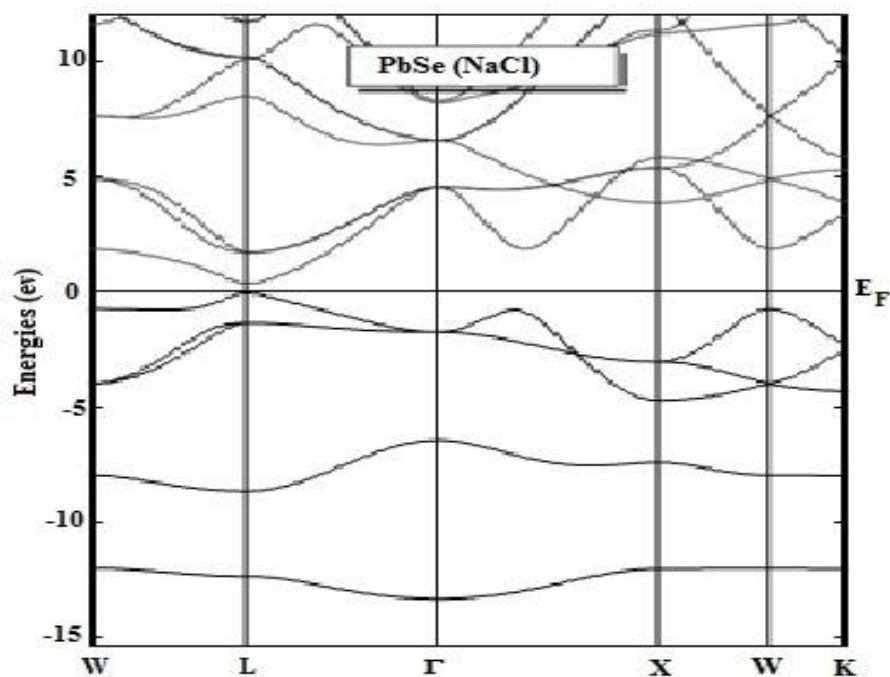
figures (**Figure III-4** et **Figure III-5**) pour les deux composés Pbs et PbSe dans la phase B1 avec l'approximation **GGA**. Les valeurs des gaps d'énergies (le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction) sont : **0.42 ev** et **0.29 ev** pour **PbS** et **PbSe** respectivement et on peut dire que ces composés sont des semiconducteurs, ces gaps énergétiques sont situés au point **L-L** pour les deux matériaux donc ces composés ont un gap direct. Nos résultats sont en bon accord avec celle calculés par d'autre méthode comme il est résumé dans le **Tableau III-2**. Le composé **PbSe** a la plus large bande de valence, par conséquent ce matériau a un comportement plus ionique que le composé **PbS**.

Gap énergétique	PbS			PbSe		
	Autres calcul	expt	Notre calcul	Autres calcul	expt	Notre calcul
Eg (eV)	0.41 [49] 0.31 [50] 0.22 [50]	0.37–0.40 [51]	0.42	0.27 [49] 0.21 [50] 0.14 [50]	0.26–0.29[51]	0.29

**Tableau III-2** Gaps énergétiques des chalcogénide de Plomb PbS et PbSe.



**Figure III-4:** structure de bande du composé Pbs pour la phase B1.



**Figure III-5:** structure de bande du composé PbSe pour la phase B1.

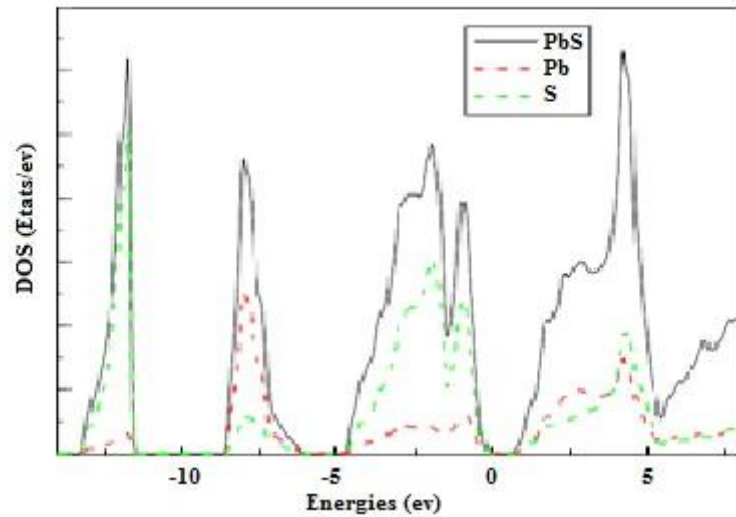
### III-4- 2- La densité d'états :

La densité d'états solides peut être définie comme un nombre de cas par unité d'énergie, telle que la distribution de cas électroniques du système en tant que fonction énergétique. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont suivis en termes de fonctions continue  $E_n, k$  (ou  $E_n(k)$ ) qui ont la périodicité du réseau réciproque.

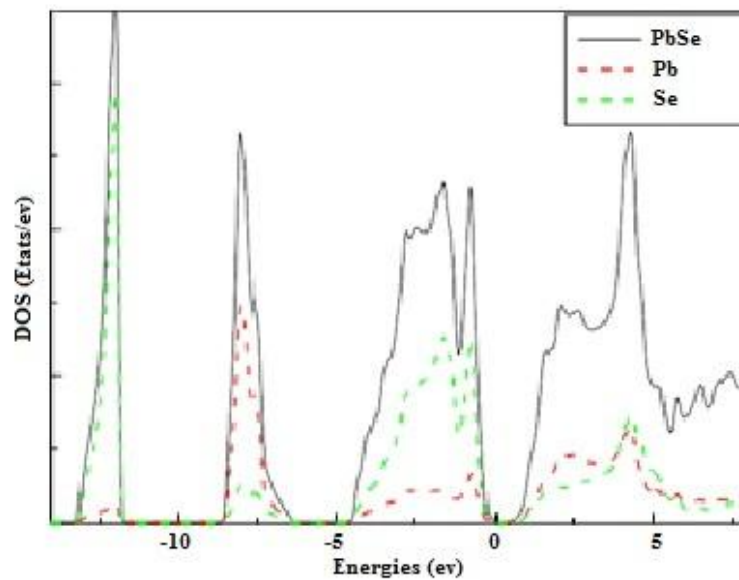
Dans ce travail on a calculé la densité d'états totale et partielle pour les deux composés PbS et PbSe dans la phase B1 par l'approximation GGA, les résultats obtenus sont présentés dans les figures **Figure III-6** et **Figure III-7**.

Il est remarquable à travers les courbes des densités d'états partielles Pour ces composés qu'il est parfois des pics indique la domination de l'atome, aussi que la densité d'états du PbS est similaire à celle de PbSe. Pour le composé PbS (PbSe), (-15 eV)  $\rightarrow$  (-10eV) l'atome dominée c'est l'atome S (Se) , en outre (-8 eV)  $\rightarrow$  (-6eV) l'atome dominée c'est l'atome Pb ; (-5 eV)  $\rightarrow$  (0 eV) l'atome dominée c'est l'atome S (Se),

aux valeurs supérieures à l'énergie de Fermi les deux atomes Pb et S(Se) sont dominés ensemble.



**Figure III-6**-Densité d'état total du composé PbS, en utilisant la GGA.



**Figure III-7**-Densité d'état total du composé PbSe, en utilisant la GGA.



## Conclusion

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à déterminer les propriétés structurales et électroniques des composés PbS et PbSe dans la phase B1 en utilisant la méthode des pseudo-potentiels. Le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation GGA. La minimisation de l'énergie a nous permis de déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée pour les deux composés dans la phase B1, les résultats obtenus sont plus proche de celle trouvé par d'autres calculs et les valeurs expérimentales.

Le calcul des bandes d'énergies ont permis d'évaluer les gaps énergétiques qui sont proche aux autres résultats, aussi indiquent que ces composés sont des semi-conducteurs, ces gaps sont situés aux points de haute symétrie L-L tandis que ces gaps sont des gaps direct, les structures des bandes sont utilisés pour trouver les densités d'états totale et partielles.



## Référence :

- [1] L.Cambi,L.Szegö,Ber.Deutsch.Chem.Ges.64,167(1931)
- [2] Génération de pseudo-potentiel atomique pour des matériaux semi-conducteur,page 5, Année:2009/2010
- [3] Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages  $Pb(1-x)CaxS$ ,  $Pb(1-x)CaxSe$  et  $Pb(1-x) CaxTe$  , page16,78 (2010).
- [4]C.Kittel, Physique de l'état solide , Ed .Dunod Université 287 (1983)
- [5] Frank HERMANR, ichard L. KORTUMI, rene B. ORTENBURGEaRnd John P. VAND YKE Lockheed Palo Alto Research Laboratory, Palo Alto, California , JOURNAL DE PHYSIQUE Colloque C 4, supplbment au no 11-12, Tome 29, page C 4 – 62, Novembre-Dkembre 1968.
- [6] T.Chattopadhyay.A.Werner,H.G.Von Schnering Mar-Planck-Institut fur Festkorperforschung. Stuttgart, F.R.G.And J.Pannetier Institut Lane –Langevin,156X,38042 Grenoble Cedex,France Revue Phys .Appl .19807-813 (1984)
- [7] ANNA DELIN, P. RAVINDRAN, OLLE ERIKSSON, J. M. WILLS, J. Mater. Chem., , 7(6), 1011–1016 (1997)
- [8] D .M .Freik ,L.I.Nykyruy,V.M.Shperun, Quantum Electronics & Optoelectronics. V.5, N 4. P . 362-367 (2002).
- [9] Yu-Ming Lin , M. S. Dresselhaus !PHYSICAL REVIEW B 68, 075304 ~(2003)
- [10] E.A. Albanesi, E.L. Peltzer y Blanca, A.G. PetukhovComputational Materials Science 32 (2005) 85–95; 0927-0256/\$ - see front matter \_ 2004 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.commatsci..07.001. 2004
- [11] Wanli Ma, Joseph M. Luther, Haimei Zheng, Yue Wu, and A. Paul Alivisatos 2009 American Chemical Society Published on Web 03/12/2009
- [12] M Cardona, Max-Planck-Institut fur Festk rperforschung, Stuttgart, Germany P Y Yu,
- [13] Li Wei , Jun-fang Chen , Qin-yu He , Wang Teng Journal of Alloys and Compounds 584 381–384 (2014)
- [14] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 (1926)
- [15] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [16] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).

- [17] V.Fock, Z.Phys.61, 126(1930); 62,795(1930).
- [18] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [19] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev., 140, pp A1133–A1138, (1965).
- [20] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [21] R.M.Ceperly and B.J.Provincia. Density Functional Theory in Physics,Plenum,New York(1985).
- [22] J.C.Slater,Phys.Rev.81,38(1951).
- [23] D. M. Ceperly et B. L. Alder, Phys. Rev. Lett., vol. 45, 566, 1980.
- [24] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys., vol. 58, 1200, 1980.
- [25] Perdew J. P. and Wang Y., Phys. Rev. B 45, 13244, 1992.
- [26] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A 38 (1988), 3098.
- [27] J.P.Perdew, K.Burke and Y. Wang, Physical Review B 54, 16533–16539. (1996).
- [28] C.Adamo AND V. Barone, Journal of Chemical Physics 108, 664. (1998)
- [29] J.P.Perdew, K.Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77,3865(1996).
- [30] W.Kohn and L. J .Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects . Phys. Reu ., 140 : A1133-1138 ,1965 .
- [31] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for Molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. Phys. Rev. B, 40 :3979–3995,(1989).
- [32] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. J. Phys. : Condens. Matter,14:2745–2779,(2002).
- [33] E. Antoncik, “Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave Method,” Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 10, pp. 314–320, (1959).
- [34] J. C. Phillips et L. Kleinman, Phys. Rev., vol. 116, pp. 287–294, 1959.
- [35] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett., vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [36] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [37] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).
- [38] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [39] Contribution à l’Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base d’Azote ,page 36

- [40] Modélisation des propriétés structurales ,électroniques et optiques des polymères conjugués PPP et PPV,page 24, le Mercredi 03 juillet 2013.
- [41]See URL <http://www.abinit.org>
- [42] . H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B. 8, p5747 (1973).
- [43] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B **43**, p1993 (1991).
- [44]F.D.Murnaghan,Proc,Nat.Acad.Sci.USA50,697(1944).
- [45] Mohammed Lach-hab , Dilitrois A . Papaconstantopoulos , Michael J . Mehl . Joirnal of PhysicsandChemistryofSolides63833-841,(2002)
- [46]S.Wei,A.Zunger,Phys.Rev.B55.13605. (1997)
- [47] M. Lach-hab, A. Dimitrios Papaconstantopoulos,M.J.Mehl, J. Phys. Chem. Solids 63 833.(2002).
- [48] O.Madelung, M.shulz, H. Weiss, numerical data and functional relationships in science and technology, Landolt-Bornstei, new series. Vol 17. Springer,Berlin 1983.
- [49] Kothiyal, G.P. and Ghosh ,B.On conductivity in lead chalocogenides . Prog.Cryst. GrowthCharact,20.p.313. (1990),
- [50] 25K. Hummer , A . Grüneis, and G .Kresse , Phys . Rev. B 75,195211-2007.
- [51] Grandke,L.Ley,and M.Cardona,Phys.Rev.B18,3847.(1978)