

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Intitulé :

Etude des propriétés structurelles, élastiques, électroniques et optiques du l'antipérovskite Na_3IO .

Présenté par :

Melle. **Tennah Meriem**

Soutenu le 17/06/2025, devant le jury composé de :

M. BOUTALEB Habib

Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar

Président

Melle. SAADAoui Fatiha

Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar

Encadrant

M. ZEMOULI Mostefa

Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar

Examineur

Année universitaire 2024/2025

DÉDICACE

Le chemin n'a pas été court, et il ne devait pas l'être. Le rêve n'était pas à portée de main, et la route n'était pas pavée de facilités.

Mais je l'ai fait et je l'ai atteint.

Je dédie ce modeste travail à :

Maman, ce travail t'est dédié, car tu en es la véritable origine

Merci d'avoir cru en moi quand moi-même je doutais

À mon cher père, tes conseils, ton regard bienveillant et ton amour discret ont été mon moteur tout au long de ce parcours

À mes frères et sœurs

Merci pour votre tendresse, vos encouragements et votre présence rassurante.

Vous avez toujours été là, dans les bons comme dans les mauvais moments.

(Hanane, Amina, Mohamed, Djalal)

À mes ami(e)s fidèles

Vos mots, votre soutien et votre confiance en moi ont été un réconfort précieux sur ce long parcours.

À tous ceux qui ont cru en moi, qui m'ont soutenu de près ou de loin

(Houda, Marwa, kheira, batoul)

Les enfants de ma sœur (Malak Nour El Yakine et Mohamed Beha Eddine)

Meriem TENNAH

Remerciements

À l'issue de ce travail, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à sa réalisation.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à M^{lle} Saadoui Fatiha, de l'Université de Saïda Dr Tahar Moulay, pour les précieux enseignements qu'elle m'a transmis ainsi que pour son encadrement bienveillant, alliant compétence, disponibilité et générosité.

Je remercie Monsieur Habib Boutaleb, maître de conférences à l'Université Dr Tahar Moulay de Saïda, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Monsieur Zemouli Mostefa, professeur à l'Université de Saïda, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie enfin l'ensemble des membres du Laboratoire d'Études Physico-Chimiques de Saïda pour la bonne ambiance et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de ce travail.

Résumé

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé antiperovskite Na_3IO ont été étudiées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité à l'aide des approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol. L'étude de la structure de bande et de la densité d'états, réalisée avec GGA-PBEsol, indique que le composé Na_3IO est un semiconducteur à faible gap direct de 2,101 eV. Les paramètres élastiques obtenus avec les différentes approximations montrent que Na_3IO est mécaniquement stable dans sa phase cubique, mais présente un caractère fragile, dominé par des liaisons directionnelles. En outre, le comportement anisotrope du matériau a également été mis en évidence.

Mots clés : LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol, FP-LAPW, DFT, Wien2K, antiperovskite Na_3IO .

Abstract

The structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite Na_3IO compound have been investigated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of density functional theory (DFT), implemented in the WIEN2k code. The exchange-correlation potential was treated using the LDA, GGA-PBE, and GGA-PBEsol approximations. The analysis of the band structure and the density of states, performed using GGA-PBEsol, reveals that Na_3IO is a direct band gap semiconductor with a narrow gap of 2.101 eV. The elastic parameters obtained using the different approximations indicate that Na_3IO is mechanically stable in its cubic phase but exhibits a brittle nature, characterized by dominant directional bonding. Furthermore, the material shows anisotropic behavior.

Keywords : LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol, FP-LAPW, DFT, Wien2K, antiperovskite Na_3IO .

الملخص

تمت دراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الإلكترونية والبصرية لمركب بيروفسكايت العكسي Na_3IO باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية ذات الجهد الكلي (FP-LAPW)، في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، وذلك باستخدام برنامج WIEN2k. وقد تم التعامل مع كمون التبادل-الارتباط باستخدام تقريبات LDA و GGA-PBE و GGA-PBEsol،

أظهرت دراسة عصابات الطاقة و كثافة الحالات الإلكترونية، التي أُجريت باستخدام تقريب GGA-PBEsol، أن المركب Na_3IO يُعد شبه موصل بفجوة طاقة مباشرة تبلغ 2.101 إلكترون فولت. وتشير القيم المحسوبة للثوابت المرونية باستخدام التقريبات المختلفة إلى أن المركب مستقر ميكانيكياً في طوره المكعب، إلا أنه يتصف بالطبيعة الهشة نتيجة الروابط الاتجاهية. كما كشفت الدراسة أن هذا المركب يُظهر سلوكاً متباين المناحي.

الكلمات المفتاحية : LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol, FP-LAPW, DFT, Wien2K,

. Na_3IO antiperovskite

Liste des tableaux

Tableau (III-1) :	Tableau (III-1) : Les paramètres de maille d'équilibre $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B(GPa), la dérivée du module de compressibilité B' pour les composés Na ₃ IO.....	42
Tableau (III-2) :	Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour Na ₃ IO , modules de compressibilité (GPa), pression de Cauchy (C_p , en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).....	47
Tableau(III-3) :	Paramètres élastiques de Na ₃ IO : module de cisaillement de Reuss (GRC_{ij} , en GPa), module de cisaillement de Voigt (C_{ij} , en GPa), module de cisaillement de Hill (C_H , en GPa), rapport de Pugh (C_H/B), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson (σ).....	48
Tableau (III-4) :	Vitesse longitudinale V_l , vitesse transversale V_t , vitesse moyenne V_m , et température de Debye θ_D calculées pour Na ₃ IO.....	49

Liste des figures

Figure (I.1):	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	18
Figure (II.1):	Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT ».....	25
Figure (II.2) :	L'organigramme du code WIEN2k.....	35
Figure (III.1) :	structure cristalline Na ₃ IO.....	39
Figure III.2:	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Na ₃ IO calculée par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol.	40
Figure (III-3) :	Structures de bandes de Na ₃ IO calculée avec l'approximation GGA- BPEsol.....	43
Figure (III-4) :	Densités d'états partielles et totale des composés Na ₃ IO calculées avec l'approximation GGA-PBEsol.....	44
Figure (III.5) :	Partie réelle de la fonction diélectrique de Na ₃ IO.....	50
Figure (III.6):	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de Na ₃ IO.....	51
Figure (III.7) :	Coefficient d'absorption pour Na ₃ IO.....	52
Figure (III.8) :	Indice de la réfraction de Na ₃ IO.....	53
Figure (III.9) :	Réflectivité optique de Na ₃ IO.....	54

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements	ii
Résumé.....	iii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures.....	v
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	7
I. Introduction.....	8
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	9
I.3. Résolution de l'équation de Schrödinger.....	9
I.3. 1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	11
I.3. 2.L'approximation de Hartree.....	12
I.3.3 Approximation de Hartree-Fock	13
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
I.4.1. Théorème de Hoedberg et Kohn	14
I.4.2. Théorème de Kohn et Sham.....	16
I.5. Traitement d'échange et de corrélation	19
I.5.1. Approximation de la densité locale (LDA ; Local Densité Approximation)	19
I.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	20
Références	21
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	23
II.1 Introduction	24
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	24
II.3. Méthode APW.....	25
II.4. Principe de la méthode FP-LAPW	27
II.5. Energies de linéarisation (E_l).....	29
II.6. Construction des fonctions radiales.....	29
II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	29
II.6.2. Les fonctions radiales relativistes.....	31
II.7. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	31

II.7 Code Wien2k.....	33
II.7.1 Initialisation.....	34
II.7.2 Cycle auto cohérent (SCF).....	34
II.7.3 Le calcul des propriétés.....	34
Références	36
Chapitre III : Résultats et discussions.....	37
III.1 Détails de calcul	38
III.2 Propriétés structurales.....	39
III.3. Propriétés électroniques	42
III.4 Propriétés élastiques.....	44
III.4.1 Constantes élastiques	44
III.5 Propriétés optique.....	49
III.5.1 la fonction diélectrique réelle et imaginaire.....	49
III.5.2 Coefficient d'absorption	51
III.5.3 L'indice de la réfraction.....	52
III.5.4 la réflectivité optique	53
Référence	55
Conclusion générale.....	57

Introduction générale

Introduction Générale

Les matériaux solides sont des substances caractérisées par une structure rigide et un volume défini. Ils possèdent des particules étroitement liées, ce qui leur confère une forme stable. Selon l'arrangement atomique, ils peuvent être cristallins ou amorphes. On les classe en métaux, céramiques, polymères et composites, chacun ayant des propriétés spécifiques.

Les anti-pérovskites ont récemment attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et thermophysiques remarquables [1], [2], [3]. Inverses électriquement des pérovskites classiques, ces matériaux représentent une nouvelle classe multifonctionnelle, offrant un champ de recherche vaste et dynamique aux spécialistes des sciences des matériaux [4].

De nombreux matériaux adoptent une structure cristalline de type pérovskite est généralement représentée par la formule ABX_3 , où A et B sont des cations, et X un anion. Dans cette structure, les cations B occupent les coins de la maille élémentaire, le cation A est situé en son centre, et les anions X, souvent dotés d'une symétrie d'ordre 12, sont localisés aux centres des arêtes [5], [6], [7], [8]. Le premier composé de type pérovskite, $CaTiO_3$, a été découvert par Gustav Rose et nommé en hommage au minéralogiste russe Lev Perovski [9], [10].

On distingue plusieurs variantes structurales au sein de cette famille : les pérovskites simples (comme $SrTiO_3$) [9], les antipérovskites (telles que $SbNCa_3$ et $BiNCa_3$) [8], les pérovskites doubles (ex. $SrLaVMoO_6$) [11], les pérovskites inverses ($(Eu_3O)In$, $(Eu_3O)Sn$) [12], et les antipérovskites doubles ($Na_6FCl(SO_4)_2$) [13]. Ces matériaux adoptent diverses structures cristallines, telles que cubique [14], orthorhombique [15], tétragonale, rhomboédrique et hexagonale [16].

La structure cristalline des antipérovskites, de formule générale AXM_3 , est analogue à celle des pérovskites naturelles, à la différence essentielle de la distribution des cations et anions. Dans ce cas, deux types d'anions (occupant les sites A et X) interagissent avec un seul type de cation (site M, de nature électropositive) [1]. Les éléments A sont issus des métaux de transition ou du groupe principal, tandis que X désigne un anion tel que le carbone, l'azote ou un halogène. Dans la maille cubique type, les cations M occupent les sites 3c, les anions A les sites 1a, et les anions X les sites 1b [17]. Contrairement aux pérovskites, les sites anioniques se trouvent au centre des octaèdres, formant des unités XA_6 , tandis que les cations métalliques de transition se situent aux coins de la maille. Cette inversion de la coordination atomique engendre de nombreuses propriétés inédites.

Les antipérovskites constituent une large famille de composés — incluant des métaux, semi-conducteurs, isolants et supraconducteurs — et présentent ainsi un potentiel technologique considérable. Ils se distinguent notamment par des caractéristiques telles que la supraconductivité [18], [19], la dilatation thermique négative [20], [21], la magnéto-résistance géante [22], [23] et une excellente résistance thermique [23]. De plus, les pérovskites inverses se révèlent prometteuses en matière de dureté et de propriétés électriques [24], [25], [26].

Parmi les variantes les plus prometteuses figurent les nitrures d'antipérovskite, dont les propriétés exceptionnelles suscitent un intérêt croissant, notamment pour des applications dans les biocapteurs et la bioélectronique. Les carbures et nitrures ternaires d'antipérovskite présentent des comportements électroniques fascinants, avec la possibilité d'ajuster leur conductivité pour les transformer en conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Bien que cette famille reste encore largement inexplorée, certaines études indiquent que des composés

Introduction Générale

comme Ca_3GeN , Ca_3SnN et Ca_3PbN sont de bons conducteurs [27]. Les qualités uniques de ces matériaux en font des candidats de choix pour de nombreuses applications, justifiant des recherches approfondies. À ce titre, Chern et al. ont analysé une série de composés Ca_3MN (où M est un élément du groupe IV ou V), illustrant la diversité et le potentiel de cette famille [8].

Enfin, bien que les recherches sur les oxydes antipérovskites contenant des éléments de terres rares soient encore peu nombreuses, M. Kirchner et al. [28] sont parvenus à synthétiser des composés Eu_3EO (où E = Sn ou In) et ont montré que ces matériaux présentent un comportement métallique. Selon les résultats trouvés par A. Jain et al. [29], les antipérovskites cubiques A_3BO (A = K, Rb ; B = Br, Au) sont des semiconducteurs présentant un gap énergétique compris entre 0,24 et 0,89 eV. Par ailleurs, Yinchang Zhao et al. [30] ont examiné l'effet de l'anharmonicité quartique sur la dynamique du réseau et les propriétés de transport thermique des antipérovskites cubiques A_3BO (avec A = K, Rb ; B = Br, Au). Ils ont conclu que la forte anharmonicité quartique des atomes de métaux alcalins joue un rôle déterminant dans la stabilisation des phonons (absence de fréquences imaginaires) dans les composés K_3BrO , Rb_3BrO et Rb_3AuO .

Inspirés par ces raisons, nous avons prédit les propriétés électroniques, élastiques, optique de l'antipérovskite cubique Na_3IO .

Dans le cadre du présent travail, nous nous intéressons à l'étude des certaines propriétés physiques fondamentales du matériau antipérovskite Na_3IO . Plus précisément, nous analysons ses propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques à l'aide de méthode FP-LAPW. L'organisation de ce mémoire est la suivante : le chapitre 1 est consacré à la présentation des principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; le chapitre 2 décrit en détail la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel complet (FP-LAPW) utilisée pour nos calculs. Le chapitre 3 regroupe les détails des calculs effectués, ainsi que les résultats obtenus et leur interprétation. Enfin, une conclusion générale résume les points essentiels de cette étude. Cependant, en raison du manque de données expérimentales et théoriques, cette étude est première prédictions des propriétés de ce matériau.

Références

- [1] MY Chern, DA Vennos, FJ DiSalvo. Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides Ca_3MN , $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$ J. Solid State Chem. (1992)
- [2] L.S. Cavalcante, V.S. Marques, J.C. Sczancoski, M.T. Escote, M.R. Joya, J.A. Varela, M.R.M.C. Santos, P.S. Pizani, E. Longo. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: a comparative study of processing in different furnaces Chem. Eng. J. (2008)
- [3] M Sahnoun, M Zbiri, C Daul, R Khenata, H Baltache, M Driz Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF_3 Mater. Chem. Phys. (2005)
- [4] Muhammad Bilal, Syed Muhammad Alay Abbas, Michael Sluydts, Javaria Batool, Amel Laref, Ghulam Abbas, Nasir Amin. DFT insights into surface properties of anti-perovskite 3D topological crystalline insulators: a case study of (001) surfaces of Ca_3SnO Phys. Lett. A (2021)
- [5] S Ram, V Kanchana. Lattice dynamics and superconducting properties of antiperovskite La_3InZ ($\text{Z} = \text{N}, \text{O}$) Solid State Commun. (2014)
- [6] H Takei, N Kobayashi, H Yamauchi, T Shishido, T. Fukase. Magnetic and superconducting properties of the cubic perovskite YRh_3B J. Less-Common Met. (1986)
- [7] C.M.I. Okoye Theoretical investigation of electronic structure and optical properties of paramagnetic non-oxide perovskite AlCNi_3 Solid State Commun. (2005)
- [8] T Belaroussi, T Benmessabih, F Hamdache. Structural and thermodynamic properties of antiperovskite SbNMg_3 Comput. Mater. Sci. (2008)
- [9] K Haddadi, A Bouhemadou, L Louail. Structural, elastic and electronic properties of XNCa_3 ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$ and Pb) compounds Solid State Commun. (2009)
- [10] K Haddadi, A Bouhemadou, L Louail, F Rahal, S Maabed. Prediction study of the structural, elastic and electronic properties of ANSr_3 ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}$ and Bi) Comput. Mater. Sci. (2009)
- [11] H Nowotny, H Boller, O Beckmann. Alloy phases crystallizing with structures which occur with non-metallic compounds J. Solid State Chem. (1970)

- [12] M Kirchner, W Schnelle, FR Wagner, R Niewa . Preparation, crystal structure and physical properties of ternary compounds (R₃N) In, R = rare-earth metal Solid State Sci. (2003)
- [13] MY Chern, FJ DiSalvo, JB Parise, JA Goldstone. The structural distortion of the anti-perovskite nitride Ca₃AsN J. Solid State Chem. (1992)
- [14] K Haddadi, A Bouhemadou, L Louail, S Maabed. Structural and elastic properties under pressure effect of the cubic antiperovskite compounds ANCa₃ (A = P, As, Sb, and Bi) Phys. Lett. A (2009)
- [15] A Otero-de-la-Roza, V Luaña. Gibbs2: a new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data Comput. Phys. Commun. (2011)
- [16] MA Blanco, E Francisco, V Luana. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model Comput. Phys. Commun. (2004)
- [17] M Jamal, M Bilal, I Ahmad. IRelast package J. Alloys Compd. (2018)
- [18] Y Liu, WC Hu, D Li, XQ Zeng, CS Xu, XJ Yang. First-principles investigation of structural and electronic properties of MgCu₂ Laves phase under pressure Intermetallics (2012)
- [19] V Kanchana, S Ram. Electronic structure and mechanical properties of Sc₃AC (A = Al, Ga, In, Tl) and Sc₃BN (B = Al, In): ab-initio study Intermetallics (2012)
- [20] EO Chi, WS Kim, NH Hur, D Jung. New Mg-based antiperovskites PnNMg₃ (Pn = As, Sb) Solid State Commun. (2002)
- [21] S.V. Krivovichev Minerals with antiperovskite structure: a review Z. Kristallogr.(2008)
- [22] Z Deng, D Ni, D Chen, Y Bian, S Li, Z Wang, Y Zhao. Anti-perovskite materials for energy storage batteries InfoMat (2022)
- [23] M Hassan, I Arshad, Q Mahmood Computational study of electronic, optical and thermoelectric properties of X₃PbO (X= Ca, Sr, Ba) anti-perovskites Semicond. Sci. Technol.(2017)
- [24] M Oudah, A Ikeda, JN Hausmann, S Yonezawa, T Fukumoto, S Kobayashi, M Sato, Y Maeno. Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide Sr_{3-x}SnO Nat. Commun. (2016)
- [25] R.S. Roth Classification of perovskite and other ABO₃-type compounds J. Res. Natl. Bur. Stand.(1957)

- [26] A.S. Bhalla · Ruyan Guo · Rustum Roy. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology *Mater. Res. Innov.* (2000)
- [27] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Y. Medkour *Solid State Communications* 149 (2009) 619–624
- [28] M. Kirchner, W. Schnelle, and R. Niewa, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 632 (2006) 559-564 <https://doi.org/10.1002/zaac.200500399>
- [29] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. a. Persson, *APL Mater.* 1, 011002 (2013).
- [30] Yinchang Zhao, Chao Lian, Shuming Zeng, Zhenhong Dai, Sheng Meng and Jun Ni *PHYSICAL REVIEW B* 101, 184303 (2020)



Chapitre 1 :
Théorie de la fonctionnelle de la
densité DFT

I.1.Introduction :

Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens ont réalisé que les lois de la mécanique classique ne suffisaient pas à décrire le comportement des particules subatomiques telles que les électrons, les noyaux atomiques et les molécules. Ainsi, la mécanique quantique s'est imposée comme un outil essentiel pour modéliser et prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires, en tenant compte du comportement des électrons qui les composent. Ces propriétés peuvent être étudiées à l'aide de la dynamique moléculaire, de la mécanique statistique et des calculs de structure électronique [1,2].

L'approche théorique de la modélisation n'est qu'une application numérique. En science des matériaux, ce type d'approche a été développé pour comprendre et étudier le comportement des matériaux au niveau atomique. Nous présenterons ici les possibilités et les limites de la simulation numérique quantique dans ce domaine [3].

La DFT est l'une des méthodes quantiques les plus utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique et est utilisée pour déterminer les grandeurs physiques dans les systèmes.

De nombreuses façons de calculer la structure électronique. Il existe deux catégories principales.

- Une méthode qui utilise des paramètres dits semi-empiriques.
- Premiers principes ou méthodes primitives basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

La solution de l'équation de Schrödinger multiélectronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations à un seul électron facilite sa résolution numérique, d'autant plus qu'il existe plusieurs approximations [4].

Dans ce chapitre, nous introduisons d'abord l'équation de Schrödinger. Cette équation permet d'étudier les propriétés des solides qui présentent de fortes interactions entre électrons d'une part, et qui sont composés de plusieurs corps (ou particules) d'autre part. Nous présentons différentes méthodes d'approximation pour aider à résoudre l'équation précédente. Ensuite, nous introduisons la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), dont le développement a été noté par Hohenberg, Kohn et Sham. Enfin, nous avons parlé de substitution et association.

I.2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique théorique des solides [5], et sa solution permet d'obtenir des informations caractérisent un système de particules quantique [6], et d'accéder à toutes les propriétés physique susceptibles de nous intéresse :

- Energie de l'état fondamental
- La fonction d'onde
- Le comportement magnétique

Cependant, cette équation est très complexe et ne peut être résolue exactement pour des systèmes de grande taille et contenant un grand nombre de particules sans les différentes approximations que nous inclurons dans ce chapitre. Tous les cas étudiés seront stables, nous concentrerons donc sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps [7]. Pour un système cristallin constitué de deux types de particules, noyaux et électrons, est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [8], appelée depuis, équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

Avec

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Ψ : fonction d'onde décrivant l'état du système.

E: L'énergie totale du système.

H: l'opérateur Hamiltonien du cristal.

L'hamiltonien exact d'un cristal (non relativiste) résulte de la présence de forces l'interaction électrostatique : répulsion ou l'attraction dépend de la charge des particules (ions et électron).

I.3 Résolution de l'équation de Schrödinger

La résoudre de l'équation de Schrödinger, qui correspond simplement à trouver les valeurs et des vecteurs propres de H, conduit à un hamiltonien diagonal qui sera représenté comme suit :

$$H_{Total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (I.2)$$

Dans laquelle les termes $T_n, T_e, V_{n-n}, V_{n-e}, V_{e-e}$ correspondent respectivement :

T_n : est l'énergie cinétique totale des noyaux, de masse M_α

$$T_n = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (I.3)$$

T_e : est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (I.4)$$

V_{e-e} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2 z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$$

V_{n-n} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (I.6)$$

V_{n-e} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (I.7)$$

Avec

- ∇_i : l'opérateur gradient de la particule i .
- R_α ($\alpha=1 \dots N$) sont les positions des noyaux, N est le nombre d'atomes dans le système.
- r_i ($i=1 \dots n$) représente les coordonnées des électrons, n est le nombre d'électrons.
- Les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons.

La résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile car elle contient $N_\alpha + N_e$ corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de

suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [9] est l'approximation fondamentale sur laquelle reposent de nombreux calculs de physique moléculaire et de physique de la matière condensée [10-11]. Selon Born-Oppenheimer, traiter séparément les électrons et les noyaux est la seule possibilité qui permet de simplifier ce problème et de résoudre l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire la partie nucléaire et la partie électronique.

Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique dite « approximation adiabatique de BO » [12] qui repose sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [13]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois plus rapides), de sorte que les électrons peuvent se déplacer plus rapidement à travers un solide. Avec la présence de nombreux noyaux, le mouvement des noyaux est minime, leur énergie cinétique devient nulle ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les n est constante [14].

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique [15]

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (I.8)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq 1}^{N_e} \frac{e^2 z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (I.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème des vibrations du réseau. Par conséquent, la fonction d'onde du système, qui est la solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut s'écrire comme suit :

$$\psi = \psi_n \cdot \psi_e \quad (I.10)$$

Où :

ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

L'énergie du système est donnée par la relation suivante:

$$E_{sys} = E_{el} + E_{n-n} \quad (I.11)$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (I.12)$$

Cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. Les deux premières tentatives ont été faites par Douglas Hartree [16] et Vladimir Fock [17].

I.3.2 Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [18,9] propose une approximation basée sur l'idée des électrons indépendants. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.13)$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (I.14)$$

$V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [19]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.

✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [20]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [21] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.3.3 Approche de Hartree-Fock :

Dans la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde exacte ψ d'un système à N électrons est remplacée par une fonction d'onde approchée qui Φ_0 est un produit de fonctions d'onde d'un seul électron :

$$\psi \approx \Phi_0 = \varphi_1 * \varphi_2 * \dots * \varphi_N \quad (I.15)$$

Où : φ_1 est la fonction d'onde décrivant l'électron 1, φ_2 est la fonction d'onde décrivant l'électron 2... Ces fonctions d'onde à un seul électron sont appelées orbitales et on dit familièrement qu'un électron «se trouve » dans une orbitale [22]. La solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock [23] prend en compte l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli». Fock a exprimé la fonction d'onde asymétrique multiélectronique ψ comme un déterminant de Slater [24] construit à partir de N fonctions d'ondes mono électroniques:

$$\psi(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{bmatrix} \quad (I.16)$$

Où : N et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ sont le nombre d'électrons et la fonction d'onde d'un électron dépend des coordonnées spatiales et du spin électronique, de sorte que la fonction d'onde électronique vérifie le principe de Pauli [25].

De nombreuses approches ont été développées pour aller au-delà de la méthode d'Hartree-Fock et prendre en considération des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Qui consistent à décrire le système en fonction de sa densité monoélectronique [26].

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La DFT a été très populaire pour les calculs en physique des solides depuis les années 1970. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique informatique utilisée pour prédire les propriétés des molécules et des matériaux. Il s'agit d'une méthode permettant d'étudier la structure électronique des systèmes multi-corps et qui dépend de la détermination de la densité électronique d'un système particulier plutôt que de sa fonction d'onde. Le formalisme de la fonction de densité (DFT) montre que l'état fondamental et d'autres propriétés d'un système d'électrons dans un champ externe peuvent être déterminés en connaissance de la distribution de densité électronique $n(\vec{r})$ seule. Fermi et Thomas [27, 28] a réalisé la nature fondamentale de la densité de l'électronique et l'appliqué aux atomes. Dirac [29] a montré comment les effets d'échange peuvent être incorporés dans cette image. La grande importance de la DFT est due à la simplicité de l'équation de la densité par rapport à l'équation complexe de Schrödinger. Les théorèmes constituent la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham [30].

I.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn [31], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et dont l'état fondamental (Grounds-State(GS)) est non dégénéré.

Pour un système avec N électrons en interaction mutuelle l'Hamiltonien s'écrit:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I.17})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2 z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \left(\sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) \right) \quad (\text{I.18})$$

1.4.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné. L'énergie en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité [31]:

$$E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.19})$$

$$E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{ext}\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{I.20})$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$\rho(\mathbf{r})$: la densité électronique

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$: Une fonctionnelle de ρ , indépendante de V_{ext} (universelle)

$\int d\mathbf{r} V_{ext}\rho(\mathbf{r})$: représente l'interaction noyaux-électrons.

C'est la fonctionnelle Hohenberg-Kohn qui contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle résultante de l'interaction répulsive entre électron - électron.

b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{I.22})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que c'est la véritable densité de l'état fondamental qui minimise l'énergie $[\rho]$, et que toutes les autres propriétés sont également fonction de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique est déterminée en potentiel externe par la méthode variationnelle .

Afin de parvenir à une solution à l'équation de Schrödinger il faut rechercher la minimisation de $E[\rho_0]$ selon les deux théorèmes [31]:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (\text{I.23})$$

À travers ces théorèmes, Hohenberg et Kohn ont évoqué le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. DFT suppose que, si nous connaissons la forme d'une fonction, elle est relative à un potentiel externe. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonction $F[\rho]$.

I.4.2 Théorème de Kohn-Sham :

La Fonctionnelle énergie $F_{HK}[\rho]$ a été écrite par Kohn et Sham [30] de la manière suivante:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (I.24)$$

Où $T_0[\rho]$ désigné l'énergie cinétique d'un gaz des électrons de densité ρ et sans interaction, $V_H[\rho]$ contient l'interaction coulombienne classique, c'est à dire la contribution de Hartree à l'énergie, et $V_{XC}[\rho]$ qui est appelée énergie d'échange et de corrélation décrivent toutes les contributions quantiques dans de nombreux objets qui ne sont pas prises en compte dans rapprochement de Hartree.

L'hamiltonien du système (appelé Hamiltonien de Kohn-Sham) devient:

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (I.25)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC} est liée à la corrélation fonctionnelle énergie d'échange via la relation dérivée suivante:

$$V_{XC} = \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (I.26)$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit:

La densité exacte d'état fondamental d'un système de N électrons est

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (I.27)$$

Où $\phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule, est la solution de l'équation de Kohn et Sham:

$$\mathbf{H}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (\text{I.28})$$

La seule contribution inconnue à ce problème est la fonction d'échange et de corrélation. Il existe plusieurs approximations de cette fonction. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

L'équation de Kohn-Sham doit être résolue de manière cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue en utilisant le processus d'itérations comme le montre la figure I.1. Il est important de revenir ici sur la signification des états électroniques ϕ_i d'une seule particule et de leurs énergies correspondantes ε_i ; en fait, ces énergies n'ont aucune signification physique. De la même manière, les vecteurs propres de l'équation (I.33) ne reflètent aucune réalité physique; seule la densité totale de ces particules représente la densité électronique [32, 33].

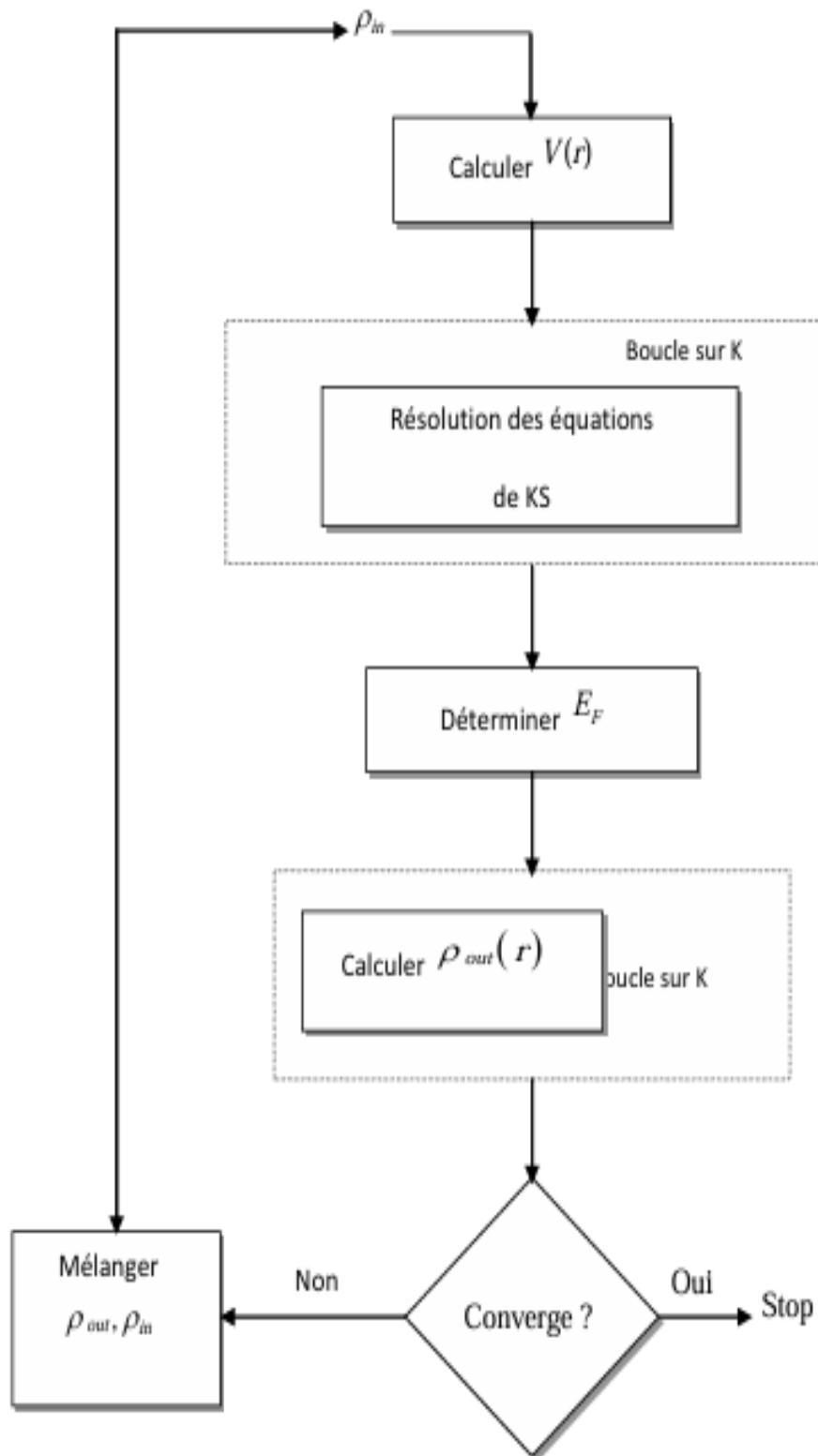


Figure I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

I.5. Traitement d'échange et de corrélation :

La prise en compte des effets d'échange-corrélation constitue un élément essentiel de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ces effets reflètent les interactions complexes entre les électrons, qui ne peuvent être entièrement décrites par densité électronique. Afin de modéliser ces interactions de manière précise, plusieurs approximations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été élaborées

I.5.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approche de densité locale [34-35] est basée sur le modèle unifié de gaz d'électrons et représente l'approche la plus simple pour représenter les énergies d'échange et de corrélation. Ceci s'explique comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I.29)$$

Ici, $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ désigne les énergies d'échange et de corrélation des particules dans le gaz électronique homogène. Cohen et Sham ont également permis la polarisation de spin pour les systèmes magnétiques en utilisant l'approximation locale de la densité de spin (LSDA). Dans LSDA, les énergies d'échange et de liaison ε_{XC} sont fonctions de densités de spin élevées et faibles.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I.30)$$

L'énergie ε_{XC} peut-être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_X[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_C[\rho]$.

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho] \quad (I.31)$$

$\varepsilon_X[\rho]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_C[\rho]$ est l'énergie de corrélation.

Bien que l'approximation LDA soit assez efficace pour les systèmes homogènes, elle peut être limitée pour les systèmes où la densité électronique varie rapidement [36, 37].

1.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Puisque l'approche LDA est basée sur le modèle de gaz électronique, une densité électronique uniforme est supposée. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont souvent très différents des gaz d'électrons homogènes et généralement, tous les systèmes réels peuvent être considérés comme hétérogènes. Cela signifie que la densité électronique varie dans l'espace. L'approximation non locale GGA est développée pour tenir compte de cette différence de densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité et son gradient. L'approximation GGA est définie comme suit :

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

Le GGA est déterminé par différents paramètres des fonctions d'échange et de corrélation [38-39]. L'approximation du gradient généralisé a été développée pour améliorer la qualité des résultats LDA. La version GGA proposée par Becke [40] Perdew et Wang [41] ou MPW (Modified Perdew Wang) [42] peut également fournir la fonction d'échange B88(Becke88) [43], Perdew86 [39].

Références bibliographies

- [1] W. Heisenberg, Z. Physik, 43 (1927) 172.
- [2] P.C. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev, B136 (1964) 864.
- [3] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [4] E. Schrödinger, an Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev, 28 (1926) 1049.
- [5] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phy. Rev. B 43 (1991) 7231.
- [6] E. Schrödinger, an Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev, 28 (1926) 1049.
- [7] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quanten theorie der Molekeln. Annalen der Physik,389(20) (1927) 457- 484.
- [8] E.Scrdinger. Phys.Rev 28 (1926)1049.
- [9] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [10] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [11] L. H. Thomas, the calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, 542 (1927).
- [12] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Uni-versity Press, Oxford, 1989.
- [13] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [14] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [15] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [16] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philoso 389(20) (1927) phical Society, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
- [17] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörper 389(20) (1927) problems,Zeitschrift für Physik 61(1-2) (1930) 126-148.
- [18] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [19] Samir Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [20] M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [21] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..
- [22] Thierry Leininger et Julien Toulouse, Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'actualité chimique, (2014) 382-383.
- [23] V.A. Fock, Z. Phys, 15 (1930) 126.
- [24] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Phys. Rev, B81 (1951) 385.
- [25] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc, 23 (1928) 542.
- [26] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [27] E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6, 602 (1927).
- [28] L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [29] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376-385 (1930).
- [30] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [32] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002,

- [33] Stéphanie Baud, Croissance de nanofils métalliques en présence d'une pointe et étude des propriétés physiques associées, thèse Université de Franche Comté France (2004)
- [34] J.C Slater, Phys.Rev.81, 385 (1951).
- [35] R.M.Dreizler and J.da Provincia, Density Functional Methods in Physics (plenum, new York) (1985)
- [36] A. zunger and a. j. freeman. ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. phys. rev. b, 15 :5049-5065, (1977).
- [37] V. l. moruzzi,j. f. janak, and a. r. williams. calculated electronic properties of metals. pergamon, new york (1978).
- [38] J.P.perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, and C.Fiolhais, Phys.Rev.B 46,6671(1992)
- [39] J.P.Perdew, S.Burke and M.ERnzerhof, Phys.Rev.Lett.77, 3865 (1996).
- [40] A.D.Becke, Phys.Rev A,38,6,3098,1(988)
- [41] J.P.Perdew, K.Burke et Y.Wang,Phys.Rev.B,54(23),16533-16539,(1996).
- [42] C.Adamo et V.Barone,J.Chem.Phys,108,664,(1998).
- [43] J.P.Perdew et Y.Wang, Phys.Rev.B,33,12,8800-8802,(1986).

Chapitre II :
**La méthode des ondes planes
linéarisées augmentées (FP-LAPW)**

II.1 Introduction :

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur un concept théorique appelé méthodes de départ, comprenant trois ensembles de méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Des méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1-2] peuvent être utilisées par exemple pour la bande « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonales (OPW) [2-3] sont plus adaptées à la bande de conduction sp des métaux simples.
- Méthodes cellulaires telles que l'onde plane augmentée (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5-6]. Ceux-ci peuvent être appliqués à une large gamme de matériaux.
- Méthodes linéaires développées par Andersen [7] : Ondes Planes Augmentées Linéaires (LAPW) et Orbites Linéaires « Muffin-Tin » (LMTO), permettant d'économiser plusieurs ordres de grandeur en temps de calcul.

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [7], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4, 8] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [9]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [10] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(\mathbf{r}) e^{iK\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potentiel LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.3. Méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [4]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin- Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 1).

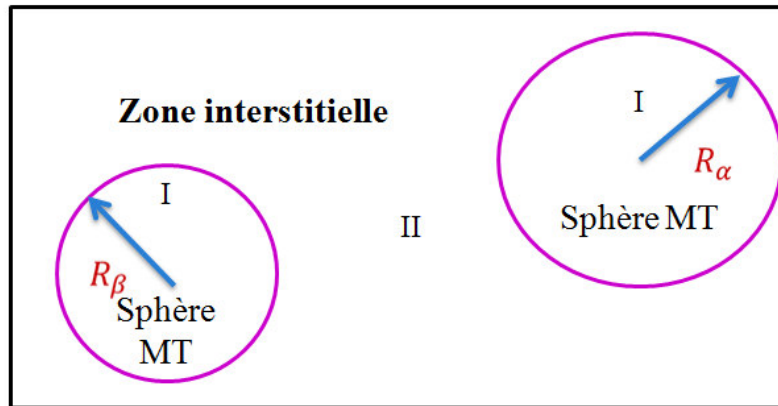


Figure II.1. Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est de la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(\hat{r}), & r < R_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties.

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

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnelles de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent

ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice l . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [11] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(\hat{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.2) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(\hat{r}), & r < R_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}}, & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de Bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [12] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.5. Energies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à tous les états cardiaques et sont strictement limitées à la région MT. Cependant, cette condition ne s'applique que s'il n'existe pas d'états fondamentaux avec le même l , il y a donc un risque de confondre les états quasi fondamentaux avec les états équivalents. Ce problème ne peut pas être résolu par la méthode APW, et certains états fondamentaux ne sont pas orthogonaux dans la méthode FP-LAPW, donc E_l doit être choisi avec soin. Dans ce cas, le calcul ne peut être effectué sans changer E_l .

La solution optimale dans de tels cas consiste à utiliser le développement de chemins locaux. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, vous devez donc dans ce cas choisir le rayon maximum possible de la balle.

Notons enfin que les différents E_l doivent être définis indépendamment les uns des autres. Les zones énergétiques ont des orbites différentes. Pour des calculs précis de structure électronique, vous devez choisir E_l aussi proche que possible de l'énergie de la bande si les bandes ont le même l .

II.6. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_l(r) = 0$ ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.11})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.10) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (II.11), il apparaît immédiatement que la Fonction $U_l(r)$ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.12})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$U'_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E, \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\|\dot{U}_l\|$ indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [8] quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$$

II.6.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes ne sont importantes que lorsque la vitesse de l'électron est égale à la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relatifs sont pris en compte au sein du domaine MT et non dans la région interstitielle. En fait, la vitesse des électrons est limitée par le vecteur de l'espace k [14].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.10) et (II.11) par leurs équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées énergétiques. Cullen et Harmon [14] (voir aussi Rosicki [15], Wood & Boring [16], Takeda [17] et MacDonald et al. [18]) résolvent ces équations de Dirac en utilisant des potentiels de rotation sphérique.

II.7. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les paramètres A et B pour chaque vecteur d'onde et chaque atome sont déterminés par la condition selon laquelle les fonctions de base et leurs dérivées premières sont continues à la limite de la région MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II.16})$$

Avec $k_n = k + k_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II.17})$$

Dans cette formule, Ω le volume de la cellule, k est le vecteur d'onde et k_n est le vecteur du réseau réciproque.

Contrairement à la forme de la méthode standard APW où l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir différentes valeurs du paramètre E_l en fonction de la valeur du moment cinétique.

Les conditions aux limites à la surface de la sphère MT nous permettent d'utiliser l'expansion des sphère en termes de niveaux de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{*lm}(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.18})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{*lm}(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II.19})$$

Où :

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II.20})$$

Et :

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{*lm}(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II.21})$$

Où :

$$b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr}\right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr}\right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \quad (\text{II.22})$$

et, compte tenu de l'équation (II.14), (II.19) devient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{*lm}(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II.23})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_{lj}'(n) - \dot{U}'_{lj}(n)] \quad (\text{II.24})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{*lm}(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II.25})$$

$$b_l(k_n) = [U'_{lj}(n) - U_{lj}'(n)] \quad (\text{II.26})$$

Où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II.7 Code Wien2k

La méthode des ondes planes additives linéaires (LAPW) s'est avérée être l'une des méthodes les plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. Méthode d'onde plane linéaire Des capacités de génération entièrement automatisée de solides cristallins (FP-LAPW) sont développées depuis plus de 20 ans.

Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par P.Blaha et K. Schwartz [19, 20] de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. Le code Wien2k est basé sur la théorie

de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure (II.2), le calcul se fait en trois étapes :

II.7.1 Initialisation

- ✚ La création du fichier case.struct qui contient le paramètre du réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- ✚ NN : Calcul la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- ✚ LSTART : Pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- ✚ SYMMETRY : Génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- ✚ KGEN : Génère des points spéciaux dans la zone irréductible de *Brillouin*.
- ✚ DSTART : Calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques

II.7.2 Cycle auto cohérent (SCF)

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- LAPW0 : Calcul le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.
- LAPW2 : Calcul la densité de charge de valence.
- LCORE : Calcul les états du cœur.

II.7.3 Le calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- ❖ OPTIMISE : Ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre du réseau et le module de compressibilité.
- ❖ LAPW5 : Ce programme génère la densité de charge.
- ❖ TETRA : Ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- ❖ SPAGHETTI : Ce programme calcul la structure de bandes.
- ❖ OPTIC : Calcul les propriétés optiques.

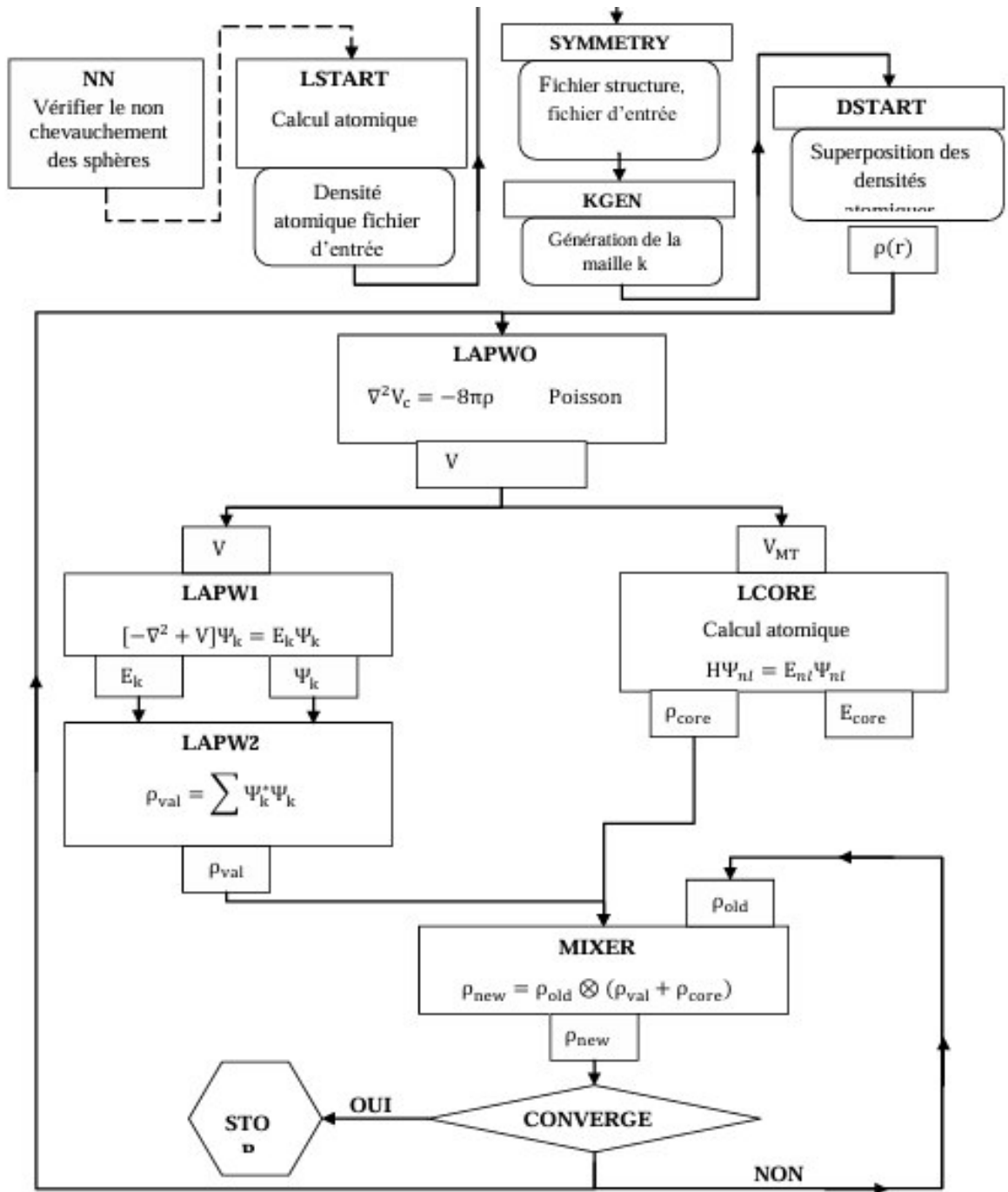
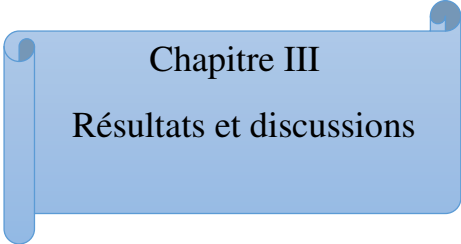


Figure II.2 : L'organigramme du code WIEN2k

Références bibliographiques:

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, *V2, Ch. 8* (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [5] J. Koringa, *Physica* 13 (1947) 392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1786.
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [8] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [9] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [10] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24, 864 (1981).
- [11] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [13] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [14] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [15] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [16] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* 18, 2701 (1978).
- [17] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [18] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [19] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [20] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001)



Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul

Les propriétés physiques du composé Na_3IO ont été étudiées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K [1]. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] en adoptant trois approximations pour corriger les effets d'échange et de corrélation : GGA-PBE [4], GGA-PBEsol [5] et LDA [6,7]. Dans cette méthode, l'espace de la cellule unitaire est divisé en sphères de type *Muffin-Tin* non chevauchantes entourant les atomes, séparées par une région interstitielle. A l'intérieur de chaque sphère *Muffin-Tin*, les fonctions de base sont exprimées en harmoniques sphériques, tandis que dans la région interstitielle, elles sont développées en séries de Fourier. Les rayons des muffins des atomes sont 2, 2.5 et 2 a.u. pour Na, I et O respectivement.

La convergence de la base a été assurée en utilisant le paramètre de coupure $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}=8$ ou R_{mt} représente le plus petit rayon des sphères *Muffin-Tin* et K_{max} est le vecteur d'onde réciproque maximal utilisé dans le développement en ondes planes. L'amplitude maximale du vecteur \vec{G} dans le développement de Fourier de la densité de charge a été fixée à $G_{\text{max}}=12$. L'énergie de coupure, qui permet de séparer les états de valence des états de cœur est égale à -6 Ry. Le critère de convergence de l'énergie totale a été fixé à 10^{-5} Ry. Pour l'étude des propriétés structurales, un maillage de $15 \times 15 \times 15$ points k a été utilisé, correspondant à environ 3000 points irréductibles dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque. En ce qui concerne le calcul des propriétés électroniques, un maillage plus dense de $17 \times 17 \times 17$ soit environ 5000 points irréductibles, a été adopté afin d'assurer une meilleure précision.

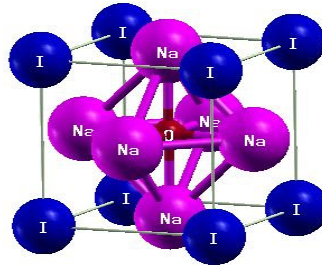


Figure III.1 : structure cristalline de Na₃IO.

III.2. Propriétés structurales

La première étape dans nos calculs consiste à déterminer les propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces propriétés, telles que le paramètre de réseau et la structure à l'équilibre, est essentielle pour accéder par la suite à d'autres caractéristiques physiques, notamment électroniques et élastiques.

Afin de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi une approche en deux étapes.

Dans un premier temps, les atomes d'oxygène ont été relaxés à l'intérieur de la cellule unitaire, en fixant le paramètre de réseau à sa valeur expérimentale. Ensuite, nous avons procédé à la détermination des grandeurs a_0 , B_0 et B' , en calculant l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive. Les points $E_{\text{tot}}(V)$ obtenus ont ensuite été ajustés à l'aide d'une équation d'état. L'équation d'état de Birch-Murnaghan a été utilisée pour ajuster la courbe d'optimisation de l'énergie en fonction du volume de la maille élémentaire du cristal [8].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0E_0}{16} + \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \right\} \{B'_0\} + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{III.1})$$

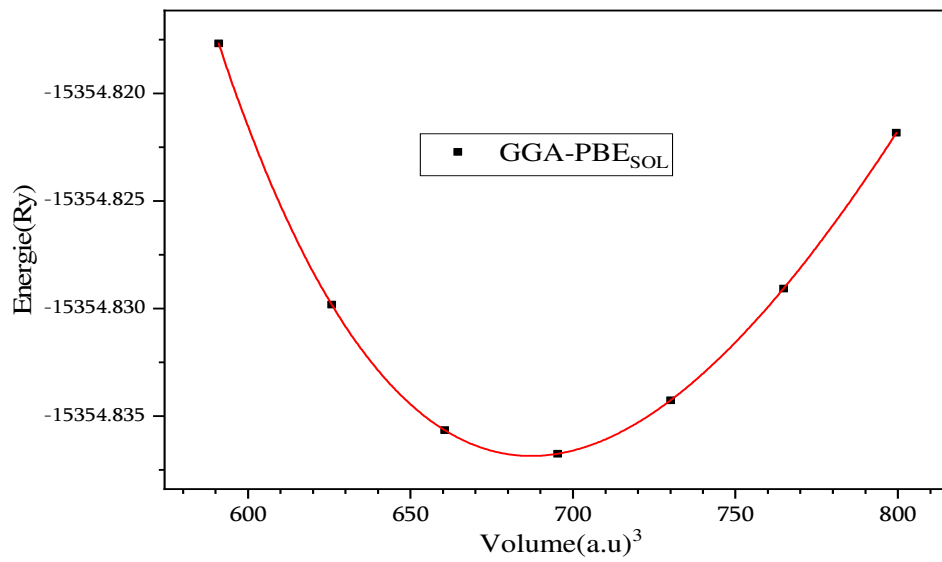
E : l'énergie, E_0 = l'énergie minimale de la courbe, V_0 = volume minimale de la courbe

Chapitre III : Résultats et discussions

B : Le module de compressibilité.

B'_0 : La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{p=0} \quad (\text{III.2})$$



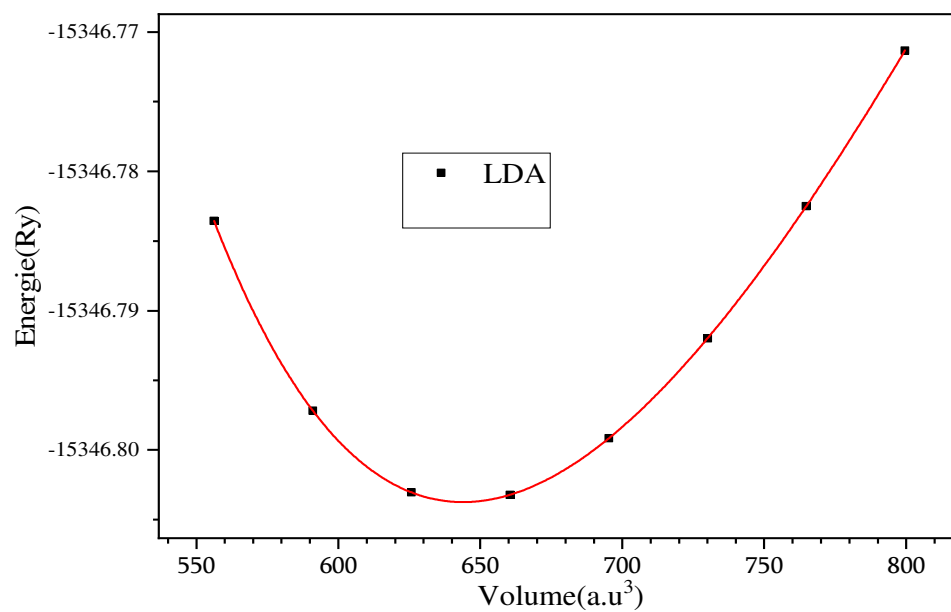
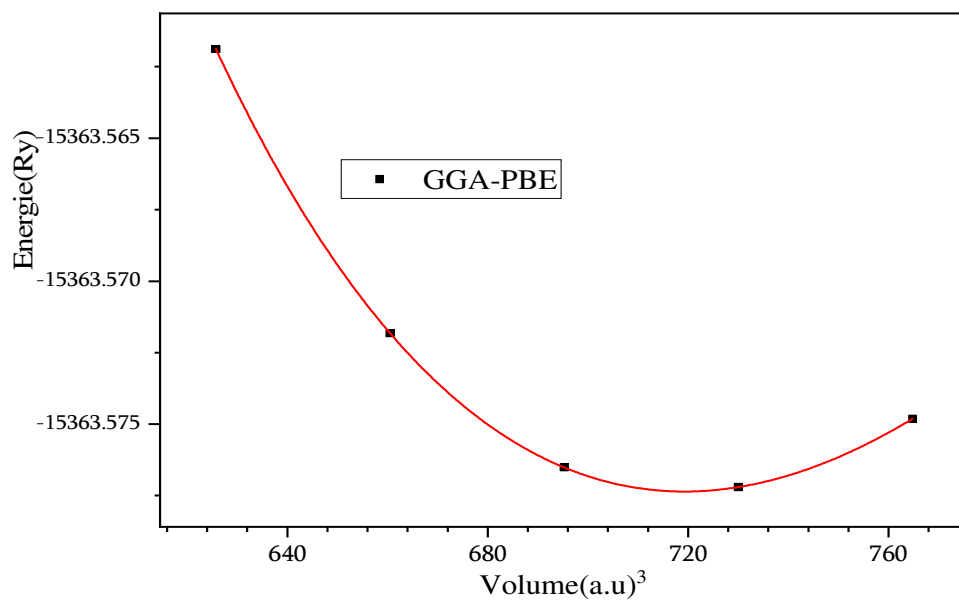


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Na₃IO calculée par les Approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBE-sol

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats ont montré que la valeur calculée du paramètre de maille a_0 varie en fonction du type d'approximation utilisée, avec les valeurs suivantes :

(GGA-BPE, $a_0 = 4.7413 \text{ \AA}$), (GGA-PBEsol, $a_0 = 4.6699 \text{ \AA}$) et (LDA, $a_0 = 4.5699 \text{ \AA}$)

Par comparaison, GGA-PBE donne la valeur la plus élevée de a_0 , tandis que LDA fournit la plus faible valeur. D'autre part, aucune donnée expérimentale et théorique n'est disponible pour la comparaison. Les valeurs calculées du module de compressibilité B varient clairement en fonction de l'approximation utilisée : l'approximation LDA donne la valeur la plus élevée, tandis que GGA-PBE fournit la plus faible. La valeur obtenue avec GGA-PBEsol représente une valeur intermédiaire entre les deux, ce qui reflète la nature équilibrée de cette approximation dans la prédiction des propriétés mécaniques.

En ce qui concerne la dérivée du module de compressibilité B', les résultats montrent une tendance similaire : la valeur calculée avec GGA-PBE est la plus faible, tandis que LDA fournit la valeur la plus élevée. La valeur obtenue avec GGA-PBEsol est intermédiaire, ce qui confirme une fois de plus l'équilibre de cette approximation dans la description de la réponse du matériau sous l'effet de la compression.

	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA
a_0 (Å)	4.7413	4.6696	4.5696
B(GPa)	29.0385	31.7470	37.8848
B'	4.4609	4.5210	4.5775

Tableau (III.1) : Constante de réseau a_0 (en Å), module de compressibilité B (en GPa) et la dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression B'.

III.3. Propriétés électroniques

La figure (III.3) présente la structure de bande du composé Na_3IO , calculée en utilisant l'approximation GGA-PBEsol le long des directions de haute symétrie déterminées par les points R, Γ , M et Γ . Il ressort de ces résultats que Na_3IO est un semi-conducteur avec un gap direct de 2,101 eV, située au point Γ .

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure (III.4) illustre les densités d'états totale et partielles du composé Na_3IO où on observe clairement que le haut de la bande de valence, situé dans l'intervalle $[0, 2.76]$ eV, est principalement composé des états p de l'atome d'oxygène (O), avec une faible contribution des états p de l'atome de sodium (Na). En revanche, dans la région comprise entre -3.54 eV et -2.09 eV, la densité d'états est constituée des états p de l'atome d'iode (I), accompagnés d'une légère hybridation avec les états p et s de l'atome de sodium (Na). Par ailleurs, deux pics principaux apparaissent dans la région $[-14.24, -12.53]$ eV, résultant des états s de l'atome d'iode (I) et des états s de l'atome O.

D'autre part, on constate que le haut de la bande de conduction dans l'intervalle $[2.101, 5.10]$ eV est dominé par les états p et d de l'atome (I) et une faible mixture des états p, d de l'atome (I).

Dans l'intervalle $[5.10, 10]$ eV la densité d'états est dominés par les états p, d de l'atome (I) et les états s, p de l'atome (O) et les états s, p de l'atome (Na).

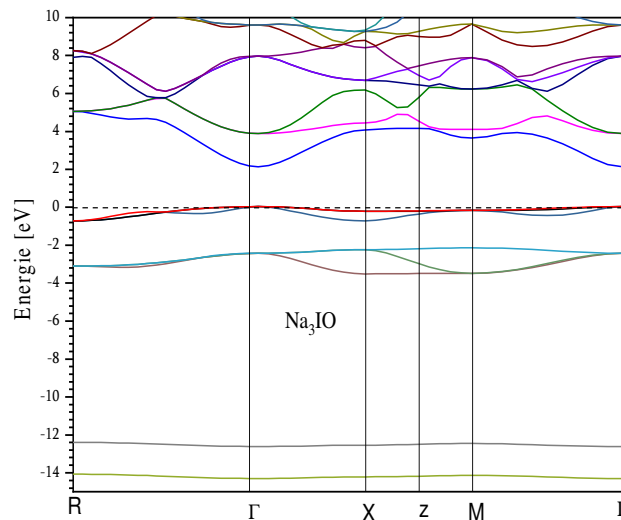


Figure (III.3) : Structures de bandes de Na_3IO calculée avec l'approximation GGA-BPEsol

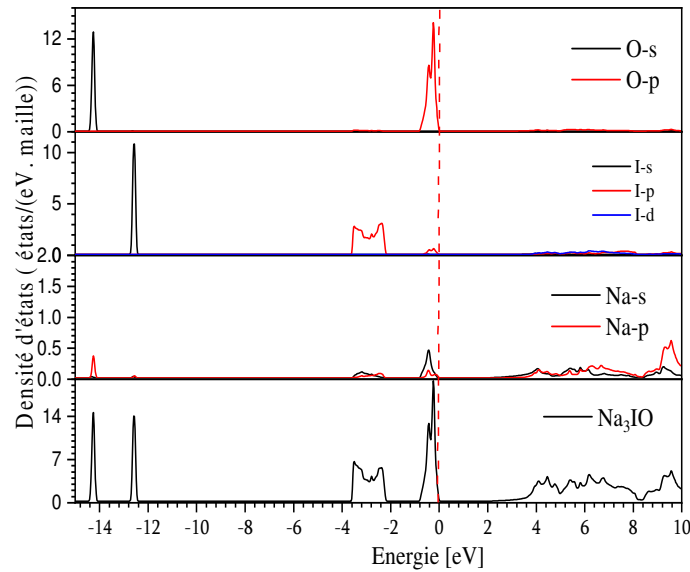


Figure (III.4) : Densités d'états partielles et totale du composé Na_3IO calculées avec l'approximation GGA-PBEsol

III.4 Propriétés élastiques

III.4.1 Constantes élastiques

Il est bien établi que les propriétés élastiques des cristaux à structure cubique peuvent être décrites par trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces constantes fournissent des informations essentielles sur la nature des forces de liaison au sein des composés, tout en permettant d'évaluer la réponse des matériaux à la pression ainsi que leur résistance mécanique. Le calcul de ces constantes est réalisé à l'aide de la méthode IRelast [10] intégrée dans le logiciel WIEN2k. Les constantes C_{11} et C_{12} décrivent l'élasticité liée à la forme du cristal, tandis que C_{44} représente également la résistance à la déformation longitudinale.

Le tableau III.2 présente les valeurs calculées des constantes élastiques du composé Na_3IO , obtenues à l'aide des approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA. Il ressort clairement que les conditions de stabilité mécanique pour une structure cubique sont satisfaites, conformément aux critères de stabilité [11].

Chapitre III : Résultats et discussions

$$C_{11} - C_{12} >, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.3})$$

La pression de Cauchy, le module de Young E , le coefficient de Poisson (σ) et le facteur d'anisotropie sont donnée par les équations suivantes :

$$C_p = C_{11} - C_{44} \quad (\text{III.4})$$

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (\text{III.5})$$

$$B = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (\text{III.6})$$

$$\beta = \frac{1}{B} \quad (\text{III.7})$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{E}{2B} \quad (\text{III.8})$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.9})$$

Chapitre III : Résultats et discussions

D'autre part, le module de cisaillement de Reuss, le module de cisaillement de Voigt et le module de cisaillement de Hill sont donnés par l'équation suivante :

$$G_R = \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad (\text{III.10})$$

$$G_V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \quad (\text{III.11})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.12})$$

Le module de compressibilité ainsi que sa dérivée caractérisent la réponse d'un matériau à une compression uniforme [12]. En général, plus le module de compressibilité est élevé, plus la dureté cristalline du matériau est importante.

La valeur du module de compressibilité, obtenue à partir des constantes élastiques C_{ij} est généralement proche de celle déterminée par l'ajustement de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Selon J. Haines et ses collaborateurs [12], les liaisons covalentes dans les solides correspondent à de petites valeurs du coefficient de Poisson (typiquement $\sigma = 0,1$), où G_H et B sont approximativement égaux ($G_H = 1,1B$). Pour les matériaux ioniques, σ prend une valeur typique de 0,25 et $G = 0,6B$. Pour les matériaux métalliques, σ est généralement de 0,33 et $G_H = 0,4B$. Le module de cisaillement G_H est lié à la relation avec le module de compressibilité B et Poisson par la relation suivante :

$$G = \left(\frac{3}{2}\right) B(1 - 2\sigma)/(1 + \sigma) \quad (\text{III.14})$$

Les tableaux (III.2) et (III.3) présentent les paramètres élastiques calculés. Le coefficient de Poisson, d'environ 0,21 ainsi que le rapport $G_H/B = 0,69$ pour le composé Na_3IO ont été

Chapitre III : Résultats et discussions

déterminés en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. En outre, un solide est considéré comme parfaitement isotrope lorsque le coefficient d'anisotropie élastique A est égal à 1. Un écart par rapport à cette valeur traduit donc un certain degré d'anisotropie élastique [13]. Les valeurs prédites de A sont d'environ 1.1039, 1.1856, 1.001, obtenues respectivement à partir des approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA, ce qui confirme le caractère anisotrope du composé Na_3IO .

Le rapport de Pugh (G_H/B) est utilisé pour évaluer la malléabilité du matériau [14] : un rapport inférieur à 0,57 indique que le matériau est ductile, tandis qu'une valeur supérieure à 0,57 signifie qu'il est fragile. Dans notre cas, le rapport de Pugh est supérieur à 0,57, ce qui confirme que les composés étudiés sont de nature fragile. Ce résultat est corroboré par les valeurs du coefficient de Poisson (σ) présentées dans le tableau (III.3), qui confirment différents critères relatifs à la ductilité des matériaux [12-15]. En effet, un matériau est considéré comme fragile si $\sigma < 1/3$, tandis qu'une valeur de $\sigma > 0,33$ indique un comportement ductile. Par ailleurs, la température de Debye (θ_D) est un paramètre physique fondamental pour les solides, intervenant dans les équations qui décrivent les propriétés liées au comportement des phonons.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	β	C_p	A
GGA-BPEsol	59.562	18.010	22.935	31.860	0.031	-4.925	1.104
GGA-BPE	52.971	17.252	21.174	29.158	0.034	-3.922	1.185
LDA	72.230	20.920	25.681	38.023	0.026	-4.760	1.001

Tableau (III.2) : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour Na_3IO : modules de compressibilités (GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).

Chapitre III : Résultats et discussions

	G_R	G_V	G_H	G_H/B	E	σ
GGA-BPEsol	22.019	22.071	22.045	0.691	53.740	0.218
GGA-BPE	19.711	19.847	19.779	0.678	48.394	0.223
LDA	25.670	25.670	25.670	0.68	62.863	0.224

Tableau(III.3): Paramètres élastiques de Na_3IO : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson (σ).

La température de Debye (θ_D) peut être estimée à partir des constants élastiques, puisqu'elle est reliée à la vitesse moyenne du son (v_m) par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{III.15})$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et V_0 est le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

Il existe trois fonctions compliquées des composantes de contrainte (vitesses V_m , V_l et V_t).

V_l et V_t sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale du son, données par [16] :

$$\frac{1}{V_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + 2 \frac{1}{V_t^3} \right) \quad (\text{III.16})$$

$$V_t = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.17})$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Les vitesses moyennes (v_m), transversales (v_t) et longitudinales (v_l) et la température de Debye (θ_D) à $T = 0$ et $P = 0$ sont présentées dans le tableau 4. A noter qu'il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques de V_l, V_m, V_t et θ_D pour Na_3IO pour la comparaison.

Na_3IO	V_l	V_t	V_m	θ_D
GGA-BPEsol	4110.35	2525.86	2794.25	304.64
GGA-BPE	4101.51	2447.84	2709.3	290.912
LDA	4426.59	2638.54	2920.73	325.398

Tableau(III.4): Vitesse longitudinale V_l , vitesse transversale V_t , vitesse moyenne V_m et température de Debye θ_D calculées pour Na_3IO

III.5. Propriétés optiques

III.5.1 la fonction diélectrique réelle et imaginaire

La figure (III. 5) illustre la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ du matériau en fonction de l'énergie du rayonnement incident. La valeur statique de la composante réelle, $\epsilon_1(0)$, correspond à la constante diélectrique du matériau et peut être décrite dans une plage restreinte d'énergie. Pour le composé Na_3IO , cette valeur est égale à 3.87. Cette valeur élevée de $\epsilon_1(0)$ est responsable de la forte réponse du matériau aux rayonnements électromagnétiques incident.

La valeur de $\epsilon_1(\omega)$ croît progressivement et elle atteint un maximum, puis décroît en fluctuant, devenant même négative entre 8.35eV et 12.77 eV avant de remonter légèrement vers zéro. Les pics de $\epsilon_1(\omega)$ se trouvent à 3.97eV et 6.14 eV correspondant à la région UV, indiquant que la réponse du matériau est maximale dans cette région.

Chapitre III : Résultats et discussions

Selon la figure (III. 5), l'énergie seuil de $\epsilon_2(\omega)$ est située à 2,10. Cette énergie de seuil reflète la bande interdite optique du composé et est très proche de la bande interdite électronique estimée, ce qui confirme la précision des résultats.

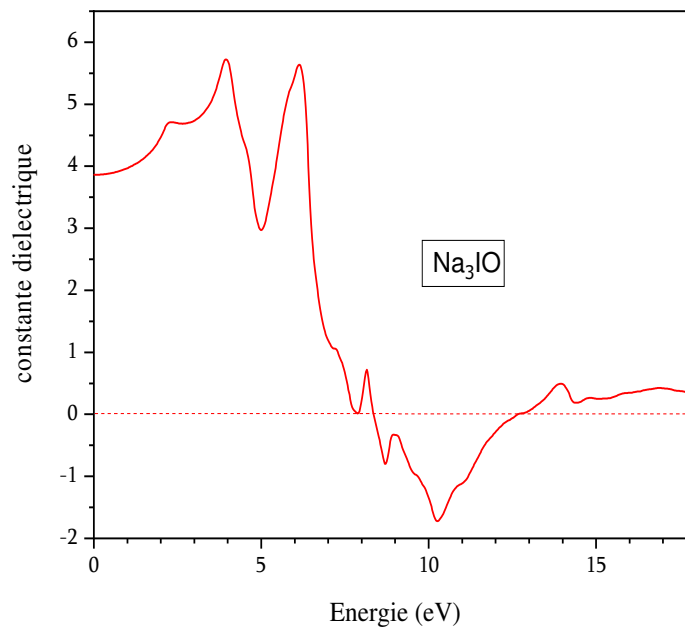


Figure (III.5) : Partie réelle de la fonction diélectrique de Na₃IO

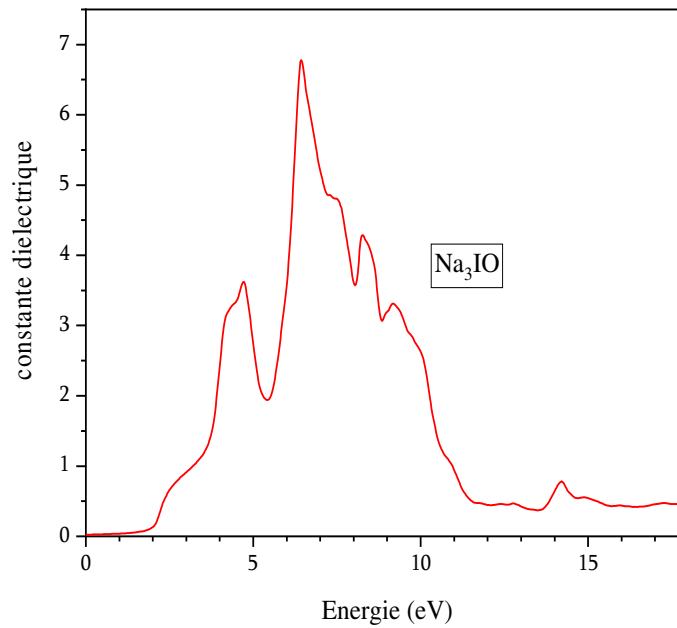


Figure (III.6): Partie imaginaire de la fonction diélectrique de Na₃IO.

III.5.2. Coefficient d'absorption

La figure (III. 7) présente la variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérisant la fraction La quantité de rayonnement absorbée par une unité de longueur du matériau Plus $\alpha(\omega)$ est élevé, plus le matériau est efficace pour transporter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. L'absorption atteint ses valeurs maximales à 7,21 eV et 8,47 eV, ces énergies se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

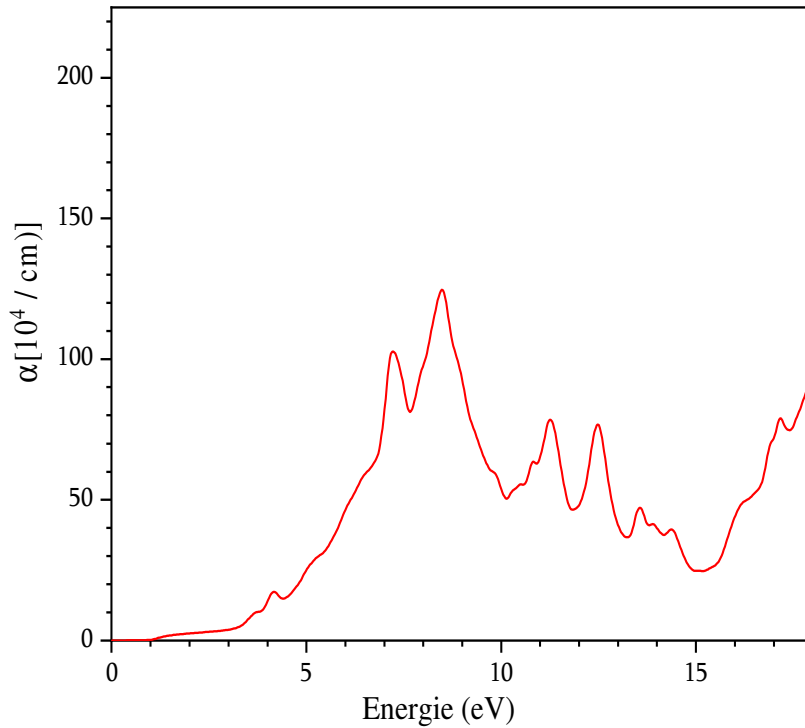


Figure (III.7) : Coefficient d'absorption pour Na_3IO .

III.5.3. L'indice de la réfraction

La figure (III. 8) présente la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie, un paramètre décrivant la propagation de la lumière dans le matériau et la capacité de celui-ci à absorber le rayonnement incident. La valeur statique de l'indice de réfraction, $n(0)$, est de 1,96. La figure (III. 8). Montre que la variation de $n(\omega)$ suit celle de $\epsilon_1(\omega)$ à mesure que l'énergie du rayonnement incident augmente. Toutefois, contrairement à $\epsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$ reste toujours positif, et le matériau apparaît transparent aux hautes fréquences. D'autre part, il y a deux pics maximaux situés à 4,01 eV et 6,26 eV, correspondant à la réfraction maximale dans la région UV.

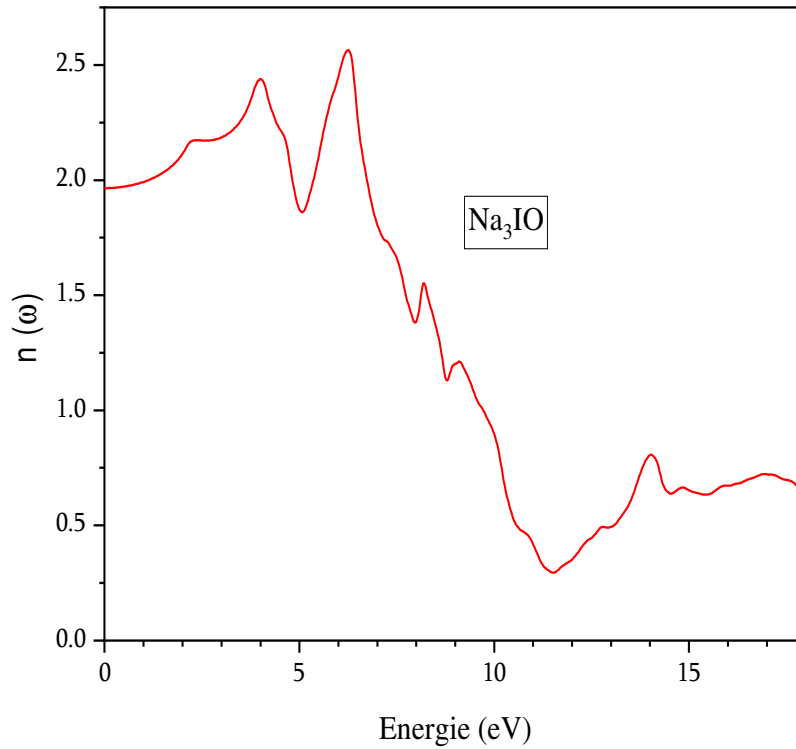


Figure (III.8) : Indice de la réfraction de Na_3IO

III.5.4 la réflectivité optique

La figure (III.9) illustre la réflectivité optique du composé Na_3IO . La figure montre la réflectivité optique $R(\omega)$ de Na_3IO . La réflectivité à fréquence nulle $R(0)$ est de 2,4. Celle-ci augmente progressivement dans les régions infrarouge et visible, puis plus rapidement dans l'UV, avec un maximum situés à 10,48 eV et 11,27 eV observé dans l'UV à haute énergie. Par conséquent, ce matériau est prometteur comme écran pour le rayonnement UV à haute énergie, tout en convenant aux applications photovoltaïques dans l'UV à basse énergie.

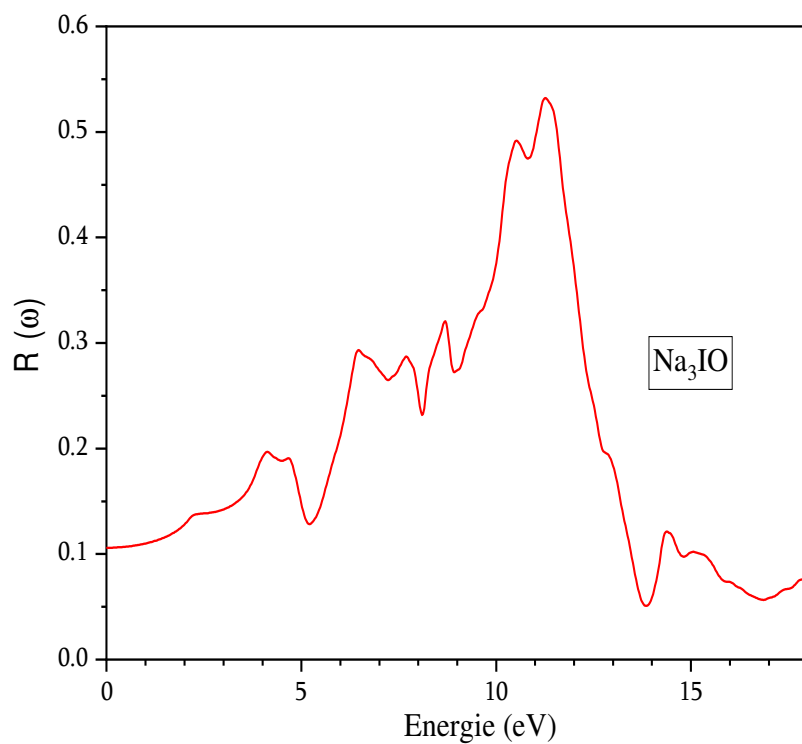


Figure (III.9) : Réflectivité optique de Na_3IO

References:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k : An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit"at Wien, Austria, 2001)
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [5] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [6] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [7] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [8] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [9] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. Disalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [10] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, Journal of Alloys and Compounds 735, 569 (2018).
- [11] M. Born and R. Fürth, The stability of crystal lattices. III : An attempt to calculate the tensile strength of a cubic lattice by purely static considerations, in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol 36, Cambridge University Press, Britain, 1940. p. 454-465.
- [12] J. Haines. J.M. eger and G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials. Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001), pp. 1-23.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [13] K. Bidai, M. Ameri, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney and C.H. Voon, Firstprinciples calculations of pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of anti-perovskite BiNBa₃ compound. *Chin. J. Phys.* 55 (2017), pp. 2144-2155.
- [14] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag.* 45 (1954), pp. 823-843.
- [15] LN. Frantsevich, F.F. Voronov and S.A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, in Handbook, I.N. Frantsevich, eds., Naukova Dumka, Kiev, 1983, p. 60-180.
- [16] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, Elastic Constants and Their. McGraw-Hill Book Company, New York, 1973.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons exploré les propriétés structurales, élastiques, optiques et électroniques du composé antiperovskite Na_3IO . Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. Les effets d'échange et de corrélation ont été pris en compte à l'aide de deux approches : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales ont été déterminées à l'aide des fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PBEsol, tandis que les propriétés élastiques ont été calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol, GGA-PBE et LDA. En ce qui concerne les propriétés électroniques, elles ont été étudiées sur la base de l'approximation GGA-PBEsol. Cette étude a également permis de caractériser les propriétés optiques du matériau. Nos résultats mettent en lumière les principales caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques et optiques du composé Na_3IO , les valeurs calculées des constants élastiques ainsi que des modules élastiques isotropes (B , ν , G et E) selon l'approximation LDA sont légèrement supérieures à celles obtenues avec l'approximation GGA. En revanche, les valeurs fournies par LDA sont légèrement inférieures à celles calculées à l'aide de GGA.

Les constantes élastiques C_{ij} conduisent à un rapport G/B supérieur à 0.57 ce qui traduit un comportement fragile et suggère une faible résistance aux chocs thermiques. D'autre part, et conformément aux critères de stabilité mécaniques pour une structure cubique, Na_3IO ressort clairement que ces conditions de sont satisfaites avec un caractère élastiquement anisotropie.

L'analyse des propriétés électroniques révèle que Na_3IO étudiés présentent un caractère semi-conducteur avec un gap direct au point de haute symétrie Γ , d'une valeur de 2,101 eV.

L'analyse des propriétés optique pour Na_3IO présente un comportement diélectrique à basse énergie avec $\epsilon_1(0) = 3,83$ et un caractère métallique entre 8,35 et 12,77 eV. La partie imaginaire de la fonction, diélectrique confirme aussi la valeur du gap. les courbes obtenues des propriétés optiques montrent une forte absorption et réflectivité dans l'ultraviolet, avec des pics situés à 10,24 eV et 11,24 eV et un indice de réfraction statique de 1,96.