

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences

Mémoire de Magister

Présenté par :

ZERGOUG Toufik

Filière : Matériaux et environnement

Option : Physique des Matériaux

***TITRE ETUDE STRUCTURALE ET THERMIQUE DE
MATERIAUX A BASE DE BISMUTH ET DE BERYLLIUM POUR
APPLICATIONS NEUTRONIQUES***

Devant le jury composé de :

Mr. ZABAT Mokhtar.	Maitre de Conférences A	UMBB	Président
Mme. DOKHAN Nahed	Maitre de Conférences A	UMBB	Examineur
Mr. SAIDI Djaffar	Directeur de Recherche	CRND/COMENA	Examineur
Mr. ABAIDIA S. ElHak.	Maître de Conférences A	UMBB	Rapporteur

Année Universitaire 2011/2012

Remerciements

JE TIENS TOUT D'ABORD À EXPRIMER MA PLUS VIVE RECONNAISSANCE À MONSIEUR SADDIK ELHAK ABAIDIA, MAÎTRE DE CONFÉRENCES DE L'UR-MPE DE L'UNIVERSITÉ DE BOUMERDES, QUI A DIRIGÉ CE MÉMOIRE AVEC ENTHOUSIASME, POUR LA CONFIANCE QU'IL M'A ACCORDÉE EN ME PROPOSANT CE SUJET DE MÉMOIRE, POUR LES CONSEILS QU'IL A SU ME PRODIGUER EN PERMANENCE, Y COMPRIS LORS DE LA RÉDACTION DU MANUSCRIT. SES DIRECTIVITÉS M'ONT ÉTÉ PRÉCIEUSES.

CETTE THÈSE A ÉTÉ RÉALISÉE À L'UNITÉ DE RECHERCHE MATÉRIAUX PROCÉDÉS ET ENVIRONNEMENT (EX : LMMC) DE L'UNIVERSITÉ DE BOUMERDES. J'EXPRIME MA PROFONDE GRATITUDE AU PROFESSEUR M. T. ABAIDIA, ANCIEN CHEF DU LMMC ET AU PROFESSEUR B. BEZZAZI CHEF DE L'UR-MPE, DE M'AVOIR ACCUEILLIT DANS CETTE UNITÉ.

JE REMERCIE VIVEMENT MONSIEUR MR. M. ZABAT, POUR AVOIR ACCEPTÉ DE PRÉSIDER LE JURY DE CETTE THÈSE.

J'EXPRIME MA VIVE GRATITUDE À MADAME N. DOKHAN D'AVOIR CONSACRÉ UNE PARTIE DE SON TEMPS PRÉCIEUX POUR EXAMINER CE TRAVAIL.

JE REMERCIE ÉGALEMENT MONSIEUR D. SAIDI QUI A BIEN VOULU ME FAIRE L'HONNEUR DE PARTICIPER AU JURY DE CE TRAVAIL.

JE TIENS ÉGALEMENT À EXPRIMER MA RECONNAISSANCE À MONSIEUR MOKEDDEM M. YAZID, CO-PROMOTEUR DE CETTE THÈSE, POUR SON AIDE ET CES SUGGESTIONS.

MONSIEUR A. NEDJAR, CHERCHEUR AU CENTRE DE RECHERCHE NUCLÉAIRE DE DRARIA (CRND/COMENA) POUR SES PRÉCIEUX CONSEILS, JE LE PRIE DE TROUVER ICI, L'EXPRESSION DE MA RESPECTUEUSE RECONNAISSANCE.

JE N'OUBLIERAI PAS DE REMERCIER TOUS MES COLLÈGUES DU CRND POUR M'AVOIR, À UN MOMENT OU UN AUTRE, APPORTÉ LEUR SOUTIEN ET LEUR ENCOURAGEMENT.

À la mémoire de Mon père, mon grand frère et ma sœur

À ma mère

À ma très chère épouse

À mes très chers enfants

“ Nabila et Mohamed ”

À toute ma famille

À tous ceux qui me sont chers...

ملخص

من خلال هذا العمل ، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية، الإهتزازية والحرارية لكل من البريليوم و البيسموث و لما لهما من استعمالات هامة في الصناعة النووية منها ترشيح الإشعاعات (النوترون وأشعة قاما) الناتجة داخل المفاعلات النووية.

الخصائص التركيبية و الإلكترونية لهذين العنصرين تم حسابها باستعمال نظرية الكثافة التابعية ، حيث استعمل البرنامج "VASP" المخصص للحسابات في البلورات الدورية.

قمنا كذلك بحساب أطياف الفونونات (phonon) الإهتزازية لهذه العناصر بواسطة البرنامج "PHON" الذي يسمح بتحليل أنماط الإهتزاز في الشبكة البلورية باستعمال نظرية التحركات الصغيرة. كما استعملنا هذا البرنامج لإستنتاج الوسائط الحرارية وديناميكية عن طريق الإحصائيات لبوز أنشتاين "BOSE EINSTEIN".

و لتسهيل استغلال المعطيات و دراسة النتائج المتحصل عليها من البرنامجين ("PHON; VASP") قمنا بكتابة البرنامج "MAN_VASP" الذي يمكن المعاينة المباشرة.

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermiques du béryllium et du bismuth. Ces matériaux étant utilisés dans l'industrie nucléaire notamment, pour leurs propriétés spécifiques de filtration des radiations (neutrons et gamma) issues du cœur des réacteurs nucléaires.

Les propriétés structurales et électroniques du béryllium et du bismuth ont été déterminé en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour cela nous avons utilisé le code VASP qui permet de simuler un cristal périodique.

Les spectres de phonons de ces matériaux ont été calculés en utilisant le code PHON qui permet d'analyser les modes de vibrations des réseaux et qui est basé sur la théorie des petits déplacements. Aussi ce code permet de déduire quelques paramètres thermodynamiques en utilisant la statistique de Bose Einstein.

Pour faciliter l'adaptation des données et l'analyse des résultats issus de ces deux codes, un logiciel de traitement des données, a été élaboré. Ce dernier permet la visualisation directe des structures cristallines et le traitement graphiques des principaux résultats.

ABSTRACT

In this work, we studied structural, vibration and thermal properties of beryllium and bismuth. These materials are being used in nuclear industry in particular, for their specific properties of radiations filtration (neutrons and gamma) resulting from the core of the nuclear reactors.

The structural and electronic properties of beryllium and bismuth were studied by using the functional density theory. The code VASP were used which can simulate a periodic crystal.

The phonons spectra of these materials were calculated by using the code PHON which analyze vibrations modes of atoms and which is based on small displacements theory. Also this code can deduce some thermodynamic parameters by using the statistics of Bose Einstein.

To facilitate adaptation data and analysis results provided from these two codes, software of processing data, was elaborated. This program allows the direct visualization of the crystalline structures and the online graphs results.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	01
I PARTIE THEORIQUE	05
Chapitre 1 : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE	06
1. INTRODUCTION	07
1.1 BASES THEORIQUES	08
1.1.1 HAMILTONIEN DU SYSTEME	08
1.1.2 LES UNITES ATOMIQUES	10
1.1.3 L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	11
1.2 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	13
1.2.1 THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN	13
1.2.2 LE PREMIER THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN	14
1.2.3 LE DEUXIEME THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN	15
1.3 LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM	15
1.3.1 LE CYCLE AUTOCHERENT	17
1.3.1.1 LE CYCLE AUTOCHERENT	17
1.4 LE PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI ET L'ECHANGE	18
1.4.1 JUSTIFICATION DE L'APPROCHE DE HOHENBERG ET KOHN	18
1.4.2 EXPRESSION DU TERME D'ECHANGE ET DE CORRELATION E_{xc}	19
1.5 LES EXPRESSIONS DE LA FONCTIONNELLE : LDA ET GGA	20
1.5.1 LA FONCTIONNELLE LDA	20
1.5.2 INTRODUCTION D'UN GRADIENT (GGA)	21
1.6 TECHNIQUES DE CALCUL AVEC LES ONDES PLANES	22
APPLICATION AU SOLIDE CRISTALLIN	22
1.6.1 EQUATION DE KOHN-SHAM DANS UN SOLIDE PERIODIQUE	22
1.6.2 TRONCATURE DE L'ENERGIE CINETIQUE	23
1.6.3 INTEGRATION DANS LA ZONE DE BRILLOUIN : POINTS SPECIAUX	24
1.6.4 LES PSEUDOPOTENTIELS	25
1.6.4.1 LES PSEUDO POTENTIELS ULTRASOFT (DE VANDERBILT)	27
1.6.4.2 LES PSEUDO POTENTIELS PROJETES PAW (PROJECTOR AUGMENTED WAVES)	28
1.7 LES FORCES D'HELLMAN FEYMAN	29
1.7.1 OPTIMISATION DES GEOMETRIES	29
Chapitre 2 : MODES NORMAUX DE VIBRATION ET PHONONS	31
2. INTRODUCTION	32
2.1 ÉQUATION DU MOUVEMENT	33
2.1.1 POSITIONS ATOMIQUES	33
2.1.2 APPROXIMATION HARMONIQUE	34
2.1.3 SIGNIFICATION DES CONSTANTES DE FORCES INTERATOMIQUES	35
2.1.4 EQUATION DU MOUVEMENT DES NOYAUX	37
2.2 TECHNIQUES DE RESOLUTION (CRISTAL A 3 DIMENSIONS)	37
2.3 MODES NORMAUX ET PHONONS	40
2.4 PROPRIETES THERMIQUES DES SOLIDES	42

2.5 CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES	43
2.5.1 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES	43
Chapitre 3 : OUTILS DE CALCUL	45
3.1 LOGICIEL VASP	46
Introduction	46
3.1.1 DESCRIPTION DE VASP	46
3.1.2 MODELISATION DES SYSTEMES PERIODIQUES	47
3.1.3 MODE DE RESOLUTION	47
3.1.4 DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO	49
3.1.5 PRINCIPAUX FICHIERS D'ENTREE ET DE SORTIE	49
3.2 LOGICIEL PHON	50
3.2.1 ALGORITHME UTILISE PAR PHON	50
3.2.1.2 METHODOLOGIE	51
3.2.2. PRINCIPAUX FICHIERS D'ENTREE ET DE SORTIE	51
3.3 LOGICIEL MAN_VASP	52
3.3.1 PROBLEMATIQUE	52
3.3.2 ENVIRONNEMENT DE DEVELOPPEMENT	52
II EXPERIENCE NUMERIQUE	54
Chapitre 1 : PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES BERYLLIUM & BISMUTH	55
1.1 LE BERYLLIUM	56
1.1.1 INTRODUCTION	56
1.1.2 STRUCTURE CRISTALLINE	56
1.1.3 RESEAU RECIPROQUE	57
1.2 LE BISMUTH	59
1.2.1 INTRODUCTION	59
1.2.2 ETUDE CRISTALLINE DU BISMUT	59
1.2.3 RESEAU RECIPROQUE	62
Chapitre 2 : METHODOLOGIE DE CALCUL AB INITIO	63
2. INTRODUCTION	64
2.1 OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE COUPURE	64
2.2 OPTIMISATION DE LA GRILLE DE POINT k « k-point.	65
2.3 GRANDEUR PHYSIQUE	65
2.3.1 CALCUL DU COEFFICIENT D'INCOMPRESSIBILITE « bulk modulus »	65
2.3.2 CALCUL DE L'ENERGIE DE COHESION	66
2.4 COURBE DE DISPERSION DES PHONONS	67
Chapitre 3 : RESULTATS CALCUL AB INITIO BERYLLIUM & BISMUTH	68
3.1 LE BERYLLIUM	69
3.1.1 OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE COUPURE DU BERYLLIUM	69
3.1.2 OPTIMISATION DE LA GRILLE DE POINT K (K-POINT) DU BERYLLIUM	70
3.1.3 CALCUL DES PARAMETRES DE MAILLE DU BERYLLIUM « bulk calculation »	71
3.1.3.1 REMARQUE	73
3.1.4 PRINCIPAUX RESULTATS POUR LE BERYLLIUM	74
3.1.5 COURBE DE DISPERSION DES PHONONS DU BERYLLIUM	75
3.1.6 CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DU BERYLLIUM	76

3.2 LE BISMUTH	78
3.2.1 OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE COUPURE DU BISMUTH	78
3.2.2 OPTIMISATION DE LA GRILLE DE POINT K (K-POINT) DU BISMUTH.....	79
3.2.3 CALCUL DES PARAMETRES DE MAILLE DU BISMUTH« BULK CALCULATION »	80
3.2.4 DISPERSION DU PHONON DANS LE BISMUTH	84
3.2.5 CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DU BISMUTH	84
CONCLUSION	87
ANNEXES	89
ANNEXE A	90
EQUIVALENCE ENTRE LES SYSTEMES RHOMBOEDRIQUE ET HEXAGONAL.....	90
ANNEXE B MAN_VASP	92
INTRODUCTION.....	92
ENVIRONNEMENT DE MAN_VASP	92
PROCEDURE DE CALCUL	95
CALCUL D'OPTIMISATION DES PARAMETRES DE MAILLE	95
CALCUL DE PARAMETRES DE MAILLES	95
CALCUL DU SPECTRE PHONONIQUE.....	99
BIBLIOGRAPHIE	100

INTRODUCTION

Dans un réacteur nucléaire, la fission est toujours accompagnée de l'émission de neutrons (rapides et thermiques) et de radiations gamma. Les neutrons thermiques constituent un moyen pour l'investigation de la matière solide ou liquide. Pour assurer les meilleures conditions de mesure pour les installations neutroniques de caractérisation de la matière (spectromètre neutronique, neutronographie,...) les bruits de fonds dus aux neutrons rapides, radiations gamma et autres doivent être les plus bas possibles.

L'utilisation de filtres de neutrons est souvent préconisée comme solution palliative au problème que posent ces radiations dites néfastes pour le faisceau neutronique. Cependant l'atténuation de ces radiations est fonction du coefficient d'atténuation pour les gammas et des sections efficaces pour les neutrons. Expriment la probabilité d'interaction entre un neutron et la matière, cette dernière dépend non seulement de l'énergie des neutrons incidents mais encore du type de matériau utilisé ainsi que sa structure cristalline. La connaissance de ces données nucléaires (sections efficaces en fonction de l'énergie) revêt une importance capitale pour la conception, le développement ou l'amélioration des performances des dispositifs nucléaires. Ces paramètres sont généralement obtenus par expériences et tabulées dans des bibliothèques bien connues en fonction de l'énergie du neutron et pour les principaux matériaux connues et utilisées dans l'industrie nucléaire [ENDFB, ...]. Cependant, pour certain cas où les caractéristiques du matériau sont spécifiques (type de structure cristalline) ou dans certaines conditions d'utilisation extrême (température haute) les données physiques de ces matériaux ne sont pas disponibles, ce qui exige des expériences très coûteuses pour une donnée singulière.

L'approche théorique et numérique pour la détermination de ces paramètres physiques, est devenue de nos jours, incontournable. Ces procédés procurent des résultats satisfaisants pour des efforts moins contraignants. La méthodologie théorique adoptée en Physique des Matériaux consiste en premier lieu à déterminer les propriétés structurales et électroniques des matériaux, objet de cette étude, par l'utilisation d'une méthode *ab initio* basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans une seconde étape les forces qui agissent sur les atomes de

ce matériau seront déterminées. Un neutron "voit" le cristal essentiellement par interaction avec les noyaux des atomes, il peut traverser le cristal sans interaction ou en excitant un faible nombre de modes vibratoires du cristal. Puis en utilisant la théorie du mode vibratoire du réseau, les sections efficaces neutroniques des matériaux peuvent être déduites en utilisant la relation qui lie la diffusion inélastique des neutrons pour un matériau donné avec la relation de dispersion $\omega(k)$ qui relie la pulsation d'un phonon à son vecteur d'onde, soit, le spectre de phonons c'est-à-dire les amplitudes respectives des différents modes de vibration.

Cet engouement pour ces méthodes a été surtout motivé suite au développement des outils de calcul de plus en plus performant.

Notre travail, consiste d'abord à déterminer les propriétés structurales et électroniques du béryllium et du bismuth en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT », et ensuite déterminer leurs spectres des phonons respectifs en utilisant une méthode vibrationnelle basée sur la théorie des petits déplacements. Comme conséquence de cette étude et en utilisant la statistique de Bose Einstein quelques paramètres thermodynamiques de ces deux éléments comme la chaleur spécifique sont déterminés.

Le béryllium et le bismuth sont deux éléments très utilisés comme filtre neutronique sur les installations nucléaires (Installation pour la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), la neutronographie,...). Le béryllium est employé comme filtre à neutrons thermiques ou froid. En effet, le béryllium polycristallin refroidit dans de l'azote liquide laisse une transmission de 85% pour les neutrons dont l'énergie est inférieur à 5 meV alors que la transmission est inférieure à 1% pour les autres neutrons de hautes énergies. Le bismuth qui est un élément lourd voisin du plomb est très utilisé pour faire obstacle aux rayonnements gamma dans le faisceau neutronique.

Fort des succès apportés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) « Density Functional Theory ; » particulièrement depuis les années 1990, ce formalisme s'est imposé pour nous comme méthode de choix pour mener nos calculs. Les derniers développements concernant des approximations plus raffinés ainsi que l'accroissement significatif de la puissance de calcul ont rendu la DFT suffisamment précise.

Pour notre étude, c'est l'utilisation du code « VASP » (**Vienna Ab initio Simulation Package**) pour déterminer les paramètres de structure du béryllium et du bismuth

qui nous a semblé le cadre le plus efficace. Reposant sur le concept de pseudo-potentiels, VASP permet des calculs quantiques *ab initio* sur des systèmes périodiques. Pour déterminer le spectre des phonons de ces deux éléments, le code PHON qui est basé sur la méthode des petits déplacements a été utilisé. Ce code permet entre autre de déterminer les matrices des forces constantes et les fréquences des phonons dans un cristal et génère à partir de ces dernières quelques paramètres thermodynamiques tel que l'entropie et la chaleur spécifique. Pour faciliter l'adaptation des données et l'analyse des résultats issus de ces deux codes, nous avons élaboré le logiciel « MAN_VASP ». Ce software permet la préparation de données relatives à n'importe quels matériaux et permet une analyse des résultats directe, ce logiciel comporte des routines de calcul de divers autres paramètres physiques en prenant comme fichier d'entrée les résultats issus de ces deux codes. Nous lui avons introduit un logiciel de visualisation directe des structures cristallines et de traitement graphiques des principaux résultats.

Nous présentons dans la première partie de ce manuscrit le cadre théorique général utilisé. Le premier chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sa mise en œuvre pour la simulation numérique dans la physique du solide. Les propriétés vibrationnelles dans les réseaux et les différentes techniques de résolution des équations classiques, quantiques et statistiques les régissant sont discutées dans le deuxième chapitre. Nous présentons dans le chapitre trois de cette première partie les différents codes de calculs utilisés ; pour les calculs DFT avec le code VASP, vibrationnels basée sur la théorie des petits déplacements en utilisant le code PHON et un troisième logiciel que nous avons élaboré pour l'adaptation et l'analyse des résultats issus de ces deux derniers codes de calcul.

Dans la seconde partie de cette thèse, trois chapitres y figurent, le premier chapitre présente les données structurales des deux matériaux utilisés dans ce travail, un deuxième chapitre expose la méthodologie entreprise pour tous les calculs réalisés et les routines incorporées dans notre logiciel, le chapitre 3 présente les résultats de tous les calculs concernant respectivement le Béryllium et le Bismuth.

Deux annexes terminent cette thèse. L'annexe A expose la théorie de passage d'une maille rhomboédrique vers la maille hexagonale ; étant donné que les calculs d'optimisation de la géométrie du bismuth (maille rhomboédrique) ont été réalisés sur la base d'une maille hexagonale. En annexe B, nous présentons l'environnement

MAN_VASP suivi d'une présentation d'un calcul du « bulk modulus » pour une maille hexagonale.

I

PARTIE

THEORIQUE

CHAPITRE 1

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE

1. INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de simuler les propriétés électroniques de systèmes allant de la molécule au cristal sans paramètre ajustable. Nous présentons dans cette partie toute la théorie DFT et nous discutons surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

Dans ce chapitre, nous introduisons l'équation de base décrivant les propriétés électroniques en matière condensée, l'équation de Schrödinger, puis nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basée sur la fonction d'onde. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont présentés, ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace en lieu et endroit la fonction d'onde. Nous discutons des limites d'une telle approche, en particulier de la question de la fonctionnelle d'échange-corrélation, dont nous présentons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

1.1 BASES THEORIQUES

La connaissance des propriétés électroniques des matériaux permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Ces propriétés électroniques se déduisent de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps [1,2]:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Avec

H : l'opérateur Hamiltonien du système, constitué de la somme de plusieurs termes.

Ψ : fonction d'onde du système dépend des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute l'information du système.

E : l'énergie totale du système.

Cependant, les électrons et noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui rend impossible une résolution directe de l'équation de Schrödinger (sauf pour le cas de l'hydrogène) [3,4]. Ceci a entraîné les scientifiques à trouver des approximations et des méthodes de résolutions originales. Nous détaillerons dans ce qui suit celles que nous avons employé, issue de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.1.1 HAMILTONIEN DU SYSTEME

Pour un système donné, l'Hamiltonien total du système est un opérateur tel que:

$$\mathbf{H} = T + V \quad (1.2)$$

Avec T et V les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, on a:

$$T = T_e + T_n \quad (1.3)$$

$$V = V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (1.4)$$

T_N et T_e sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons.

V_{ee} , V_{Ne} et V_{NN} sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Si le système est composé de N électrons et M noyaux, ces opérateurs peuvent être exprimés comme la somme d'opérateurs :

$$\begin{cases} T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \\ T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\nabla_a^2}{M_a} \end{cases} \quad (1.5)$$

Avec $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck, m_e la masse d'un électron et M_a la masse du noyau a . L'opérateur ∇^2 est le laplacien

$$\begin{cases} V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ V_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{a,b}} \\ V_{Ne} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \end{cases} \quad (1.6)$$

avec e la charge élémentaire en Coulomb, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ la permittivité du vide, Z_a, Z_b les numéros atomiques des noyaux a et b , r_{ij} la distance entre deux électrons i et j et $r_{a,b}$ la distance entre deux noyaux a et b et $r_{i,a}$ la distance entre un électron i et un noyau a .

1.1.2 LES UNITES ATOMIQUES

Considérant l'équation de Schrödinger électronique pour l'atome d'hydrogène, en unités internationales [1]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = E\phi \quad (1.7)$$

On définit le changement de repère $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ afin d'obtenir une équation sans unité, λ est choisit tel que :

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_a \\ \lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \end{cases} \quad (1.8)$$

où a_0 est appelé rayon de Bohr, qui donne l'unité de mesure de distance du même nom. En divisant par $E' = E/E_a$, l'équation sans dimension est tel que:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = E' \phi' \quad (1.9)$$

Par la suite, les équations seront données de façon adimensionnelle.

L'Hamiltonien total d'un système comportant N électrons et M noyaux s'écrit donc:

$$H = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] + \sum_a^M \left[-\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right] \quad (1.10)$$

1.1.3 L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Born-Oppenheimer [6], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_N , est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} (Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger [7,8]. Dans ces conditions, il est possible de négliger dans l'Hamiltonien l'expression $\frac{\nabla_a^2}{M_a}$ devant $\frac{\nabla^2}{m_e}$ compte tenu du rapport des masses M/m .

Ne pas tenir compte du terme cinétique des noyaux atomiques, c'est considérer ces derniers comme pratiquement fixes, si bien que les différents vecteurs espace « r_a » n'apparaissent plus comme des variables. La quantité V_{NN} se comporte comme une constante qui décale la position de l'origine des niveaux d'énergie.

De plus, cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $R(r)$:

$$\phi(r, R) = \phi_{elec}(r) \phi_{noyau}(R) \quad (1.11)$$

R correspond à la position nucléaire, et r relatif à la position électronique dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont « privés de leur statut dynamique » et sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux.

On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser H_{elec} l'hamiltonien électronique tel que :

$$H_{elec} = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] \quad (1.12)$$

avec l'équation aux valeurs propres :

$$H_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (1.13)$$

permet d'obtenir la fonction d'onde ϕ_{elec} qui ne dépend des coordonnées atomiques que de façon paramétrique ; il en est de même pour l'énergie électronique E_{elec} . L'énergie totale doit donc tenir compte de la répulsion nucléaire :

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (1.14)$$

Cette équation fait apparaître un nouvel hamiltonien H_{elec} uniquement relatif aux électrons, de la même façon que la fonction d'onde. L'énergie E caractérise l'ensemble stationnaire des n électrons.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les

ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

1.2 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

Le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité utilise la densité de charge comme fonction principale ; ce qui permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans par le biais d'un champ moyen classique de Hartree [9,10] qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ (où N représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(r)$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11,12] présentés ci-après.

1.2.1 THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN

Dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné est appelé la densité électronique pour cet état [13]. Cette quantité est désignée par $\rho(r)$ et sa formule, en terme de ψ , pour l'électron 1, est:

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \cdots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (1.15)$$

avec s_1 comme coordonnée de spin. Cela correspond à une simple fonction à trois variables x , y , et z intégrant sur le nombre total d'électrons. La densité électronique possède la propriété suivante:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.16)$$

Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie Totale de l'état fondamentale E_0 , la

fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point r . E_0 est une fonctionnelle de $\rho(r)$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(r)$. En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre n et le potentiel externe dû au champ des noyaux $v(r)$.

1.2.2 LE PREMIER THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn [11,12] démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et donc toutes les propriétés physiques d'un système.

Le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$; comme à son tour, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ fixe l'opérateur H , l'état fondamental du système à N particules est entièrement déterminé par $\rho(\vec{r})$.

Etant donné, que $\rho(\vec{r})$ détermine N et $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $V[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$\begin{cases} E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{ke}}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] V_{\text{Ne}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \end{cases} \quad (1.17)$$

$$\begin{cases} F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \end{cases} \quad (1.18)$$

Si la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle $T[\rho(\vec{r})]$ $[\rho(r)]$ aussi bien que celle de $E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière (voir ci dessous) :

$$E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \approx \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] \quad (1.19)$$

$E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]$: contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self-interaction.

1.2.3 LE DEUXIEME THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN

Le deuxième théorème stipule que $E_{HK}[\rho(\vec{r})]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{Ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (1.20)$$

En d'autres termes, pour une densité $\tilde{\rho}(\vec{r})$ qui satisfait les conditions $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ et à qui est associé un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

1.3 LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

D'après les théorèmes précédents, nous avons :

$$\begin{cases} E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} \left(F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \right) & (1.21) \\ F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] & (1.22) \end{cases}$$

où

dans $[\rho(\vec{r})]$, seul $J[\rho(\vec{r})]$ est connu.

Afin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui propose déjà une formulation de la fonctionnelle de la densité W. Kohn et L.J. Sham proposent en 1965 l'approche suivante [11,12] :

Calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel :

$$\left\{ \begin{aligned} T_s &= \frac{-1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ \rho_s(\vec{r}) &= \sum_i^N \sum_j^N |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \end{aligned} \right. \quad (1.23)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \rho_s(\vec{r}) &= \sum_i^N \sum_j^N |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \end{aligned} \right. \quad (1.24)$$

où Ψ_i sont les fonctions d'onde du système non-interagissant.

Comme T_s n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de $F[\rho(\vec{r})]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (1.25)$$

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (1.26)$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui n'est pas connu.

Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non interagissant, c'est à dire définir un potentiel V_s qui conduise à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{ve}[\rho(\vec{r})] \quad (1.27)$$

Soit

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \int V_{ie}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (1.28)$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction $\{\Psi_i\}$ minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, les équation résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \right] \right) \psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.29)$$

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \quad (1.30)$$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique initiale ; on calcule $V_s(r)$ avec l'équation 1.30 pour nous permettre de résoudre l'équation différentielle 1.29 pour Ψ_i , cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation de la densité 1.24 conduisant ainsi au calcul du nouveau potentiel $V_s(r)$. L'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité V_{xc} est inconnue. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

1.3.1 LE CYCLE AUTOCOHERENT

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange corrélation
3. Résoudre les équations de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité) non concluant, retourner à l'étape 1.
6. Critère de convergence concluant aller à l'étape suivante.
7. Calculer les propriétés (Energie, forces,...) ; fin de calcul.

Nous pouvons résumer ce cycle par le schéma suivant voir figure 1.1

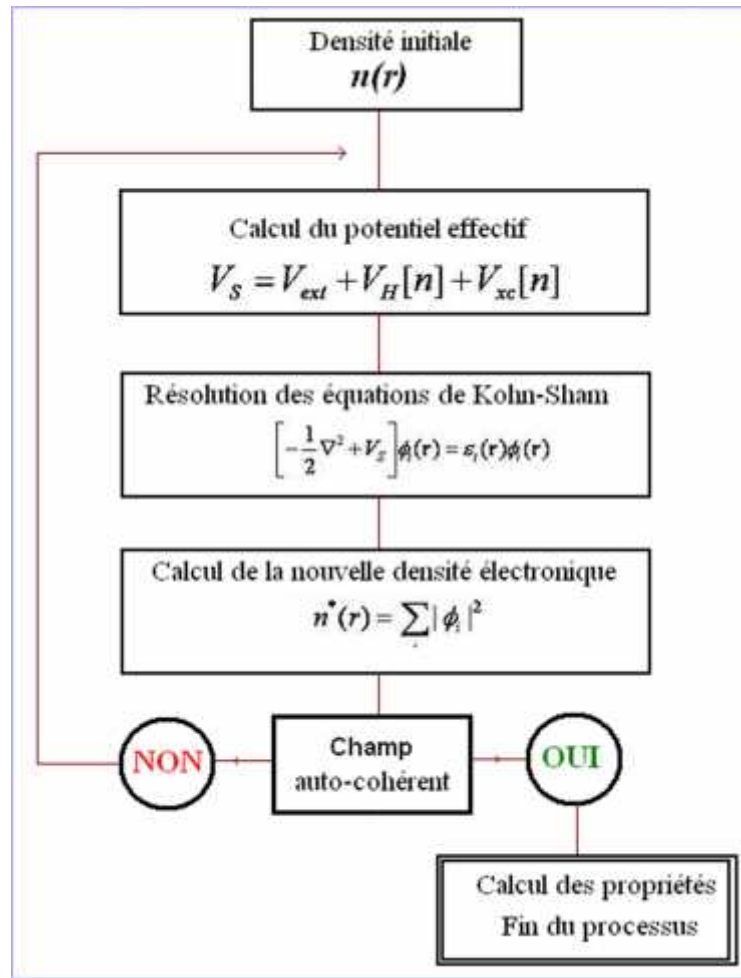


Figure1.1 Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT

1.4 LE PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI ET L'ÉCHANGE

1.4.1 JUSTIFICATION DE L'APPROCHE DE HOHENBERG ET KOHN

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non classiques. Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussant. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car

gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{xc} . La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés. Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut-être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron [14]. Le trou d'échange corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

1.4.2 EXPRESSION DU TERME D'ECHANGE ET DE CORRELATION E_{xc}

Si la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation ou du potentiel associé étaient connues, alors le système d'équations de Kohn-Sham serait soluble de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente. Malheureusement, il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie, mais nous verrons cependant qu'il est possible d'en trouver des formes approchées. Si ce n'était pas le cas, toutes les reformulations précédentes du problème initial ne seraient guère utiles. L'approche de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets [15].

Afin de résoudre les équations de Kohn Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 1 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau). [16]

Tableau 1.1 Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Famille de Fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exact, $ \nabla\rho(\vec{r}) $, $\rho(\vec{r})$
meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) $, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, $\tau(\vec{r})$
GGA (Generalized Gradient Approximation)	$ \nabla\rho(\vec{r}) $, $\rho(\vec{r})$
LDA (Local Density Approximation)	$\rho(\vec{r})$

1.5 LES EXPRESSIONS DE LA FONCTIONNELLE : LDA ET GGA

1.5.1 LA FONCTIONNELLE LDA

Comme nous l'avons vu précédemment, l'expression de la fonctionnelle de la densité V_{xc} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{xc} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fait l'objet de nombreuses recherches.

L'approximation introduite par Kohn et Sham repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction, c'est l'approximation de la localité de la densité (LDA Local Density Approximation) [16]. Dans ce cas, la fonctionnelle devient l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{loc}[\rho] = \int d^3r f(\rho(r)) \quad (1.32)$$

Cette approximation devient exacte dans le cas particulier où le système décrit correspond à un gaz électronique uniforme c'est-à-dire que les électrons se trouvent dans une région de l'espace avec un potentiel externe uniforme choisi pour conserver la neutralité du système. Dans ce cas, la fonction f de la densité correspond à l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ d'une particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité ρ . On a donc :

$$\begin{cases} E_{XC}^{loc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr & (1.33) \\ \varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) & (1.34) \end{cases}$$

L'énergie d'échange est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac [3] :

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (1.35)$$

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature.

Bien qu'elle soit très performante pour décrire des atomes ou des molécules, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la fonctionnelle LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

1.5.2 INTRODUCTION D'UN GRADIENT (GGA)

La densité électronique d'un système n'est pas uniforme, elle peut varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette famille de fonctionnelles est appelée « Generalized Gradient Approximation (GGA) ». Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. La solution consiste à réécrire l'expression d'échange-corrélation en introduisant un gradient de densité $\nabla_R \rho(r)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla_R \rho(r)] \rho(r) dr \quad (1.36)$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside

dans la construction d'expressions analytiques de E_{xcGGA}

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées nous pouvons citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) et celle de Perdew et Wang (PW91) [17]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86), de Lee, Yang et Parr (LYP) [18]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA. [5]

1.6 TECHNIQUES DE CALCUL AVEC LES ONDES PLANES

APPLICATION AU SOLIDE CRISTALLIN

1.6.1 EQUATION DE KOHN-SHAM DANS UN SOLIDE PERIODIQUE

A priori, pour trouver la densité et l'énergie de l'état fondamental il suffit de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de l'équation de Kohn-Sham. Le nombre de vecteurs propres est proportionnel au nombre d'atomes du système et peut devenir très important.

En pratique, seuls les systèmes contenant un nombre fini d'atomes peuvent être étudiés. Cependant, si le système est un cristal périodique alors le potentiel de Kohn-Sham peut s'écrire

$$V_{KS}(r + R) = V_{KS}(r) \quad (137)$$

pour chaque vecteur R du réseau de Bravais. Par ailleurs, on peut utiliser le théorème de Bloch pour exprimer la fonction d'onde. Ce théorème stipule que toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin $\psi_k(r)$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{ik \cdot r}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_{nk}(r)$ [16] :

$$\psi_k(r) = \psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (1.38)$$

où k est un vecteur de la première zone de Brillouin du réseau réciproque, $u_{n,k}(r)$ est une fonction avec la périodicité du réseau de Bravais

$$u_{nk}(r + R) = u_{nk}(r) \quad (1.39)$$

et n est la dégénérescence du nombre de bandes.

La base d'ondes planes est complète et orthonormée et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_{nk}(r)$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_{nk}(r) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}r} c_{nk}(\mathbf{G}) \quad (1.40)$$

où $\mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque, c'est à dire tel que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = 2\pi m$ avec $\mathbf{r}$ un vecteur du réseau direct et m un entier quelconque. L'équation de Kohn-Sham peut donc se décomposer sur une base d'ondes planes de vecteurs $\mathbf{G}$.

$$u_{nk}(r) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})r} c_{nk}(\mathbf{G}) \quad (1.41)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $c_{nk}(\mathbf{G})$.

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points $\mathbf{k}$ dans un volume fini (zone de Brillouin). Afin de réaliser une interpolation optimale, une troncature sur l'énergie cinétique (coupure) ainsi que des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points $\mathbf{k}$ ont été développées (e.g. échantillonnage de type Monkhorst [19,20] dans le code VASP [21,22,23]).

1.6.2 TRONCATURE DE L'ENERGIE CINETIQUE

En principe, l'expression d'une fonction périodique en une série de Fourier requiert un nombre infini de terme. Cependant, on peut ici opérer une troncature définie par une énergie cinétique de coupure. L'énergie cinétique est définie par :

$$E_{cin}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (1.42)$$

Où m est la masse de l'électron

Ainsi, lorsqu'une fonction d'onde sera étendue sur une base d'ondes planes pour chaque point $\mathbf{k}$, la somme sera tronquée à partir d'une certaine énergie cinétique E_{cut_off} .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cutoff} \quad (1.43)$$

Cette troncature apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale ; mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de E_{cutoff} . [24]

Ceci est justifié par le fait que les ondes planes d'énergie cinétique plus faibles jouent un rôle plus important que celles qui ont une énergie cinétique plus grande. En jouant sur l'énergie de « cutoff » on peut augmenter la précision de l'expansion de la base. C'est un grand avantage du choix des ondes planes car cela permet de ramener l'étude de la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre.

1.6.3 INTEGRATION DANS LA ZONE DE BRILLOUIN : POINTS SPECIAUX

Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ donné de la zone de Brillouin. Pour calculer les propriétés électroniques du système comme l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer sur toute la zone de Brillouin. En conséquence on a besoin de discrétiser les expressions pour pouvoir résoudre numériquement le problème. Une très bonne approximation pour surmonter cette difficulté consiste à choisir une base réduite de points spéciaux $\mathbf{k}_s$ auxquels sont associés respectivement un poids ω_s qui sont choisis de façon à représenter entièrement la zone de Brillouin. Ainsi, dans le cas d'une fonction $f(\mathbf{k})$ périodique ($f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = f(\mathbf{k})$, avec $\mathbf{G}$ un vecteur du réseau réciproque), symétrique et dont les variations sont douces, la moyenne de cette fonction sur la zone de Brillouin peut facilement être calculée :

$$\int_{1^{re} \text{ zone } B} f(k) dk \approx \sum_S \omega_S f(k_S) \quad (1.44)$$

Et, il suffit de calculer les valeurs de $f(k)$ pour certains points. Une méthode pratique concernant le choix des points spéciaux est la méthode de Monkhorst-Pack [19,20] qui consiste à obtenir un maillage régulier de la zone de Brillouin.

La détermination des diverses propriétés physiques tel que l'énergie totale et le nombre d'électrons requièrent un calcul intégral sur la zone de Brillouin. Ceci exige un calcul de la fonction d'onde finie pour un nombre infini de point k . Une approche consiste à calculer cette fonction d'onde sur une région de l'espace k en des points singuliers. Ceci est possible à cause de la fonction d'onde électronique qui est la même pour des points k suffisamment proches. Dans ce cas l'intégration sur la zone de Brillouin est remplacée par une sommation sur un nombre d'états discret et fini correspondant à différents points k . [25]

1.6.4 LES PSEUDOPOTENTIELS

Dans les molécules et les composés solides, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proche du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée [26]. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham précédemment décrites pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudo-potentiels.

Un pseudo-potentiel est un potentiel analytique dans lequel sont baignés les électrons de l'atome non inclus dans le cœur. Son rôle est de singer le vrai potentiel engendré par le noyau et les électrons de cœur et de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome. A l'extérieur de la région de cœur, qui peut

se définir par un rayon de coupure (r_c : en général ce rayon est une à deux fois plus grand que le rayon ionique), l'orbitale de valence exacte et la pseudo-orbitale doivent coïncider (voir figure (1.2)). Si cette identité des deux orbitales ne se limite pas au comportement spatial mais inclut aussi une identité de l'intégrale des carrés des amplitudes, le pseudo-potentiel est dit construit avec conservation de la norme

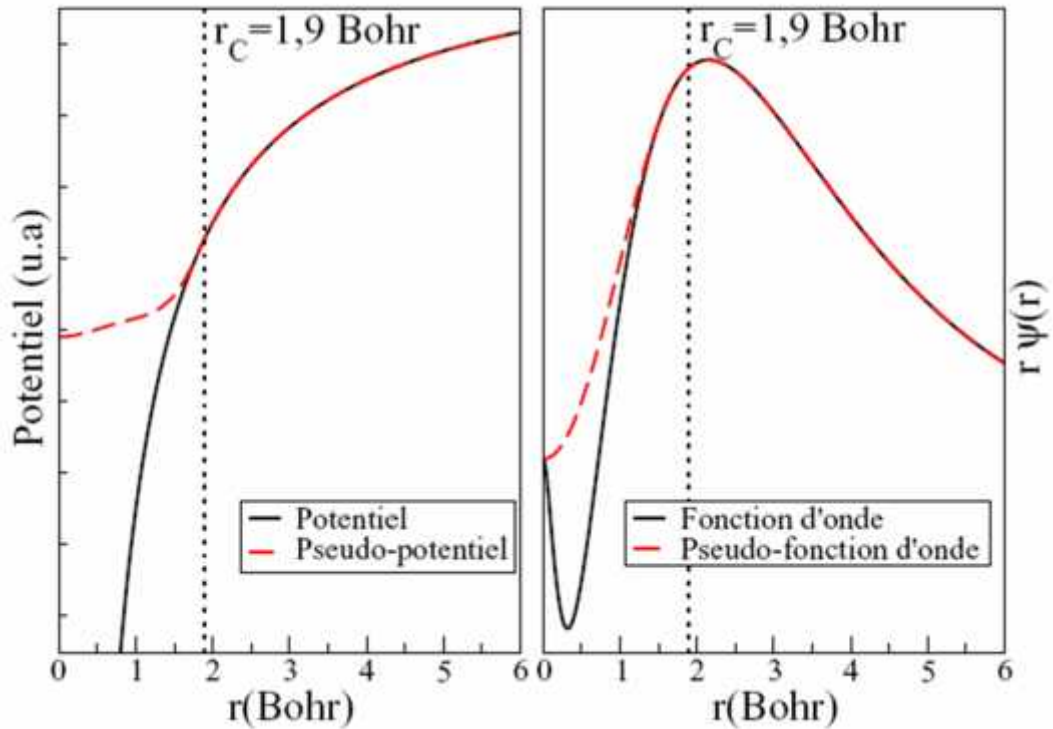


Figure 1.2 Diagramme illustrant le remplacement d'une fonction d'onde et d'un potentiel de cœur par une pseudo-fonction d'onde et pseudo-potentiel

Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute. En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation 1.28 devient :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad \rightarrow \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) + V_R(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.45)$$

où Ψ_i représente les fonctions d'onde de valence ; V_R est le potentiel ajouté à V_s qui

donne le pseudopotentiel

$$V_{pseudo} = V_R + V_S \quad (1.46)$$

Outre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

- [1] Les pseudo fonctions de valence sont sans noeuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de coeur ;
- [2] Les pseudo fonctions sont identiques aux fonctions du système total au delà d'un rayon de coupure r_c ;
- [3] La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point ;
- [4] La continuité des dérivées des fonctions d'onde existe en tout point ;
- [5] La conservation de la norme est de mise :

$$\int \psi^*(r) \psi(r) r^2 dr = \int \Psi^*(r) \Psi(r) r^2 dr \quad (1.49)$$

Cette dernière condition trop restrictive en pratique sur la forme des pseudo fonctions pour $r < r_c$ peut être levée en introduisant des corrections a posteriori. De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudo-potentiels qui amène des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron). Trois grandes familles de pseudo potentiels ont ainsi été créées : les pseudo potentiels dits à conservation de norme, les pseudo potentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US et les pseudo potentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [27,28].

La non conservation de la norme dans les deux cas précédents est compensée *a posteriori* par l'ajout d'un terme d'augmentation (correction) à la densité électronique [29, 30,31].

1.6.4.1 ES PSEUDO POTENTIELS ULTRASOFT (DE VANDERBILT)

Si les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur : dans le cadre des pseudo-potentiels à norme conservée, on ne peut donc pas diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle de pseudo-potentiel dur. Dans l'étude de systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour que l'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée : le pseudo-potentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure. Pour pallier à ce défaut, Vanderbilt [32] a proposé une méthode de construction différente, qui s'affranchit de la condition de conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées dans la section précédente, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces, comme illustré sur la figure 1.3.

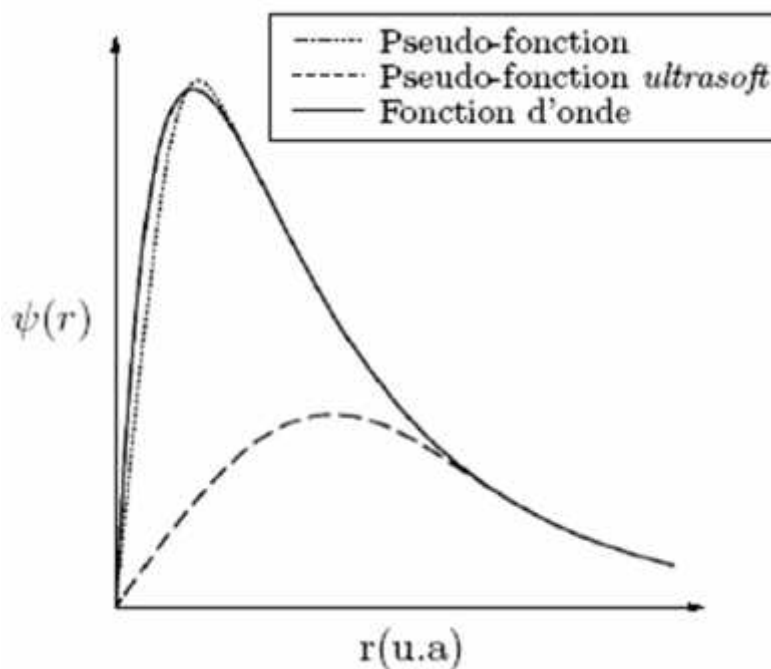


Figure 1.3 Illustration de la méthode de Vanderbilt

1.6.4.2 LES PSEUDO POTENTIELS PROJETES PAW (PROJECTOR AUGMENTED WAVES)

Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme PAW [33] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (*linear augmented plane wave* - LAPW) d'autre part. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde est décrite en superposant différents termes :

- 1 une onde plane,
- 2 une pseudo-fonction d'onde,
- 3 des orbitales étendues, atomiques et pseudo atomiques.

Le terme en 1 permet de décrire les régions liantes et les traces de la fonction d'onde. Néanmoins, l'utilisation de ce terme seul requiert une grande base afin de décrire d'une façon correcte toutes les oscillations de la fonction d'onde près du noyau. Ce dernier aspect est reproduit fidèlement par le terme dans 3 auquel manque la considération des degrés variationnels de liberté et des traces. La méthode PAW regroupe alors tous les aspects précédents dans une base bien définie.

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de coeur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\phi_c\rangle - \phi_c^{PS} \quad (1.50)$$

Où $|\psi_c^{PS}\rangle$, $|\phi_c\rangle$, $|\phi_c^{PS}\rangle$ sont respectivement la pseudo-fonction d'onde de coeur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du coeur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de coeur.

1.7 LES FORCES D'HELLMAN FEYMAN

1.7.1 OPTIMISATION DES GEOMETRIES

Une fois l'état fondamental déterminé, les forces sont calculées sur chaque atome, ce qui permet par la suite de pouvoir optimiser la géométrie ou de réaliser des calculs de dynamique moléculaire. Les forces sont calculées suivant le théorème d'Hellmann-Feynman [34,35]. A l'état fondamental, la force agissant sur l'atome i s'écrit :

$$\text{soit } \begin{cases} F_i(\vec{R}_i) = -\frac{dE}{d\vec{R}_i} \\ F_i(\vec{r}_i) = -\left\langle \phi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \right| \phi_0 \right\rangle \end{cases} \quad (1.51)$$

Où H est l'Hamiltonien du système, ϕ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental, E l'énergie totale, F_i les forces agissant sur l'atome i et $\vec{r}_i$ est la position de l'atome i

Pour obtenir la structure énergétiquement la plus stable, il est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du solide cristallin pour arriver à une structure où la somme des forces internes est aussi proche de zéro que possible. La minimisation des forces et des contraintes est obtenue à travers un algorithme (dynamique moléculaire ou gradient conjugué) permettant d'obtenir une nouvelle configuration atomique. [36].

Si l'état fondamental est mal déterminé, des termes supplémentaires apparaissent dans l'expression des forces, entraînant alors une erreur sur leur évaluation. Dans VASP, des corrections sont appliquées pour améliorer ce calcul des forces. A partir des forces, la relaxation géométrique, qui consiste à déplacer les atomes dans un minimum local, est réalisée avec une méthode de minimisation standard [37].

CHAPITRE 2

MODES NORMAUX DE VIBRATION ET PHONONS

2. INTRODUCTION

L'étude de la variation de l'énergie totale d'un matériau autour de sa position d'équilibre permet d'avoir accès à un très grand nombre de ses propriétés physiques, telles ses propriétés élastiques, mais aussi vibrationnelles. Or, les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ou les effets de dilatation thermique [26].

Le cristal est le siège d'ondes élastiques qui décrivent les déplacements relatifs des atomes en fonction de leurs positions respectives et du temps. L'énergie de ces ondes élastiques est quantifiée et leur mode propre correspondant à une valeur possible de l'énergie est appelé phonon, par analogie avec le photon pour les ondes électromagnétiques. Les ondes élastiques sont formées de phonons, qu'elles soient créées par des impulsions extérieures ou simplement par l'agitation thermique. Le phonon est une quasi particule caractérisée par un vecteur d'onde et une pulsation. Comme cité précédemment, les propriétés physiques d'un matériau dépendent a priori globalement du comportement des électrons et des ions qui le composent. Dans le cadre de l'approximation de Born- Oppenheimer, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Dans ce contexte, les propriétés peuvent elles aussi, en bonne approximation, être séparées en, d'une part, celles déterminées par les électrons et, d'autre part, celles reliées au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre.

Nous étudierons dans ce qui suit, les notions de base de la dynamique du réseau basée sur la théorie des petits déplacements et nous examinerons son influence sur les propriétés thermiques.

2.1 ÉQUATION DU MOUVEMENT

Les vibrations du réseau d'un solide cristallin auxquelles sont associées des phonons résultent du déplacement des ions du réseau. Le déplacement des ions se fait sur des échelles de temps plus grandes que les échelles typiques électroniques (approximation de Born-Oppenheimer). Cela revient à considérer que la vitesse des ions ne dépend pas de l'énergie des électrons. Les équations du mouvement des ions sont alors déterminées par l'énergie totale $E(\vec{R})$ du système d'électrons avec la position des ions $\vec{R}$ comme paramètre. Dans le cas où les ions sont traités classiquement, il suffit de résoudre les équations couplées classiques du mouvement pour chaque ion R_I de masse M_I :

$$M_I \frac{\partial^2 \vec{R}_I}{\partial t^2} = F_I(\vec{R}) = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} E(\vec{R}) \quad (2.1)$$

Tous les effets électroniques (quantiques) sont contenus dans l'expression de la force .

2.1.1 POSITIONS ATOMIQUES

Un solide cristallin provient de la répétition périodique de la maille élémentaire. Au sein d'un tel solide, la position d'équilibre du noyau d'un atome κ de la maille a peut être spécifiée par un vecteur

$$\mathbf{R}_{\kappa}^a = \mathbf{R}^a + \boldsymbol{\tau}_{\kappa} \quad (2.2)$$

où $\mathbf{R}^a$ est un vecteur du réseau direct spécifiant la position de la maille a et $\boldsymbol{\tau}_{\kappa}$ donne la position de l'atome κ au sein de la maille (et est indépendant de a). Cette première hypothèse se base sur l'observation expérimentale des structures cristallines qui démontre que le réseau de Bravais reste présent, en dépit du mouvement des noyaux. Cependant, $\mathbf{R}_{\kappa}^a$ correspond une situation moyenne plutôt qu'instantanée. En pratique, le noyau peut osciller autour de sa position moyenne mais l'amplitude de ses déplacements est supposée faible en comparaison des distances inter atomiques.

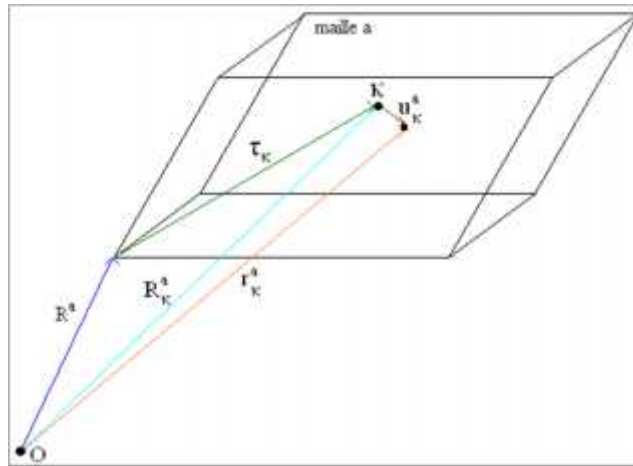


Figure 2.1 Spécification de la position moyenne ($R_{\kappa}^a = R^a + \tau_{\kappa}$) et instantanée ($r_{\kappa}^a = R_{\kappa}^a + u_{\kappa}^a$) d'un atome κ au sein de la maille a d'un solide cristallin.

2.1.2 APPROXIMATION HARMONIQUE

Si nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions d'équilibre des noyaux R_{κ}^a sont celles qui minimisent $E_{e+i}[R_{\kappa}^a]$.

Pour décrire l'évolution de l'énergie autour de ces positions d'équilibre, on peut effectuer un développement en série de la forme [38]:

$$E_{e+i}[r_{\kappa}^a] = E_{e+i}[R_{\kappa}^a] + \sum_{\kappa\alpha\alpha} \frac{\partial E}{\partial r_{\kappa\alpha}^a} u_{\kappa\alpha}^a + \frac{1}{2} \sum_{\kappa'\beta b} \frac{\partial^2 E}{\partial r_{\kappa\alpha}^a \partial r_{\kappa'\beta}^b} u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\beta}^b + \dots \quad (2.3)$$

où :

les sommes sur les indices :

a, b portent sur les différentes mailles du cristal.

κ, κ' portent sur les différents atomes de la maille

α, β portent sur les trois directions de l'espace (x, y et z).

$E_{e+i}[R_{\kappa}^a]$: correspond à l'énergie du cristal lorsque les noyaux sont à leurs positions d'équilibre.

Le second terme fait intervenir la dérivée première de l'énergie par rapport à un déplacement atomique. Cette dérivée est associée à la force ressentie par l'atome considéré :

$$\frac{\partial E_{e+i}}{\partial r_{\kappa\alpha}^a} = -F_{\kappa\alpha}^a \quad (2.4)$$

La connaissance des forces est primordiale lors des optimisations structurales, pour savoir comment déplacer les atomes et atteindre les positions d'équilibre. Aux positions d'équilibre, ces forces sont identiquement nulles ainsi donc que les termes du premier ordre dans le développement en série de l'énergie ci-dessus (développement en série autour d'un minimum).

Si on considère de petits déplacements atomiques, on peut se limiter à un développement en série de l'énergie limite au second ordre. Ceci constitue ce qui est communément appelé **l'approximation harmonique** pour laquelle on peut écrire :

$$E_{e+i}^{harm}[r_{\kappa}^a] = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\alpha u \\ \kappa'\beta b}} C_{\kappa u, \kappa' \beta}^{a,b} u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\beta}^b \quad (2.5)$$

$$C_{\kappa u, \kappa' \beta}^{ab} = \frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial r_{\kappa\alpha}^a \partial r_{\kappa'\beta}^b} \quad (2.6)$$

Les coefficients $C_{\kappa u, \kappa' \beta}^{ab}$ portent le nom de constantes de forces inter atomiques. Dans la suite, nous nous placerons dans l'approximation harmonique pour étudier le mouvement des noyaux autour de leurs positions d'équilibre.

2.1.3 SIGNIFICATION DES CONSTANTES DE FORCES INTERATOMIQUES

De manière intuitive, il est permis de considérer le solide comme une collection d'atomes reliés entre eux, deux à deux, par des ressorts de constante de raideur K_{ij} tel que schématisés à la Figure 2.2.

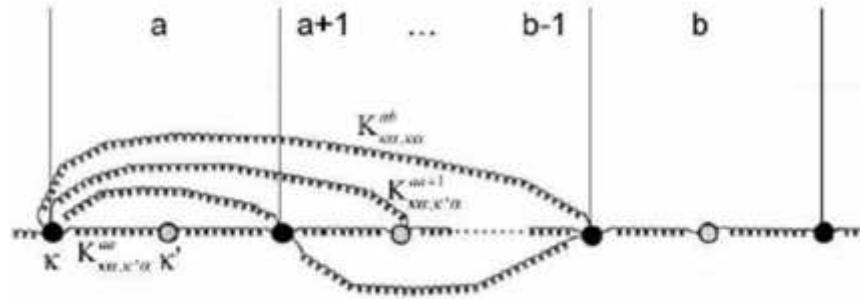


Figure 2.2 Chaîne unidimensionnelle d'atomes reliés entre eux deux à deux par des ressort de constante de raideur K_{ij} .

On en déduit la relation :

$$C_{\kappa\epsilon,\eta\alpha}^{ab} = \delta_{ab}\delta_{\kappa\eta} \left(\sum_{\kappa'c} K_{\kappa\epsilon,\kappa'c}^{ac} \right) - K_{\kappa\alpha,\kappa'\epsilon}^{a,b} \quad (2.7)$$

Les constantes de forces inter atomiques $C_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha}^{a,b}$ trouvent donc une interprétation simple en terme des constantes de raideur $K_{\kappa\epsilon,\eta\alpha}^{ab}$ de ressorts fictifs reliant les atomes du cristal :

Lorsque :

$$\begin{aligned} (\kappa,a) \neq (\kappa',b) & : C_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha}^{a,b} = -K_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha}^{a,b} \\ (\kappa,a) = (\kappa',b) & : C_{\kappa\alpha,\kappa\alpha}^{a,a} = \sum_{\kappa'c} K_{\kappa\alpha,\kappa'c}^{a,c} \end{aligned} \quad (2.8)$$

L'élément diagonal $C_{\kappa\epsilon,\epsilon\alpha}^{aa}$ (parfois abusivement appelé self-force) ne correspond pas à une interaction de l'atome avec lui même : il traduit simplement le fait que lorsqu'un atome est déplacé, il ressent une force exercée par l'ensemble des autres atomes du cristal. La forme de ce terme se clarifie quand on s'aperçoit que, déplacer un atome dans une direction donnée, est équivalent à déplacer l'ensemble du cristal à l'exception de cet atome dans la direction opposée. La valeur de cet élément diagonal garantit que :

$$\sum_{b\eta} C_{\kappa\epsilon,\eta\alpha}^{a,b} = 0 \quad (2.9)$$

Cette relation est connue sous le nom de règle de somme acoustique. Elle traduit le fait que l'énergie du cristal est invariante vis à vis d'une translation.

2.1.4 EQUATION DU MOUVEMENT DES NOYAUX

Dans une approche théorique systématique de la dynamique d'un solide périodique à trois dimensions, on adoptera généralement une formulation de l'énergie en terme des IFC dans la mesure où ces grandeurs sont directement reliées à des dérivées secondes de l'énergie du cristal qui peuvent être aisément calculées. Dans certaines approches semi empiriques (comme le « shell-model » où le modèle des forces constantes [39]) on préfère parfois discuter en termes des constantes de raideur et se limiter à quelques interactions clés de manière à disposer d'une description simple et visuelle.

Considérant les noyaux comme des particules classiques, l'équation régissant leur mouvement s'écrit donc (voir ci dessus)

$$M_K \ddot{u}_K^a = F_K^a = - \frac{\partial E^{\text{arm}}}{\partial u_K^a} \quad (2.10)$$

Cette équation peut donc prendre les formes alternatives suivantes :

$$M_K \ddot{u}_K^a = - \sum_{K',b} C_{KK'}^{ab} u_K^b \quad (2.11)$$

$$M_K \ddot{u}_K^a = + \sum_{K',b} K_{KK}^{ab} (u_K^b - u_K^a) \quad (2.12)$$

Cette équation du mouvement est celle d'un mouvement harmonique simple. Dans la suite de ce chapitre, nous allons la résoudre dans divers cas de complexité croissante en vue d'identifier les modes normaux de vibration du cristal. Associant ensuite chaque mode propre à un oscillateur harmonique, nous ferons une théorie quantique et nous arriverons au concept de phonon.

2.2 TECHNIQUES DE RESOLUTION (CRISTAL A 3 DIMENSIONS)

Le cas du cristal à trois dimensions peut se formuler sous la forme d'un simple problème aux valeurs propres.

Pour rappel, le calcul des modes propres de vibration des noyaux nécessite de résoudre les équations du mouvement :

$$M_{\kappa} \ddot{u}_{\kappa\alpha}^a = - \sum_{\kappa', \beta b} C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{ab} u_{\kappa\beta}^b \quad (2.13)$$

où les indices

- κ, κ' réfèrent aux atomes,
- a, b aux cellules dans lesquelles ils se trouvent
- α, β indiquent les directions de l'espace selon lesquelles les atomes sont déplacés.

Ces équations possèdent des solutions de la forme :

$$u_{\kappa\alpha}^a = \eta_{\kappa\alpha}^a e^{-i\omega t} = \eta_{\kappa\alpha}^k e^{ik \cdot R_a} e^{-i\omega t} \quad (2.14)$$

Introduisant cette solution dans l'équation, on obtient :

$$\omega^2 M_{\kappa} \eta_{\kappa\alpha}^k = \sum_{\kappa', \beta} \eta_{\kappa', \beta}^k \left(C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{ab} e^{ik(R_b - R_a)} \right) \quad (2.15)$$

Comme nous sommes dans un milieu périodique, la matrice des constantes de forces inter atomiques ne dépend des vecteurs R_a et R_b qu'au travers de la différence $R_b - R_a$ de sorte qu'on peut écrire :

$$\sum_b C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{ab} e^{ik(R_b - R_a)} = \sum_b C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{0b} e^{ikR_b} \quad (2.16)$$

Définissant la transformée de Fourier des constantes de force interatomiques comme :

$$\check{C}_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^k = \sum_b C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{0b} e^{ikR_b} \quad (2.17)$$

l'équation du mouvement prend la forme :

$$\omega^2 M_k \eta_{k\alpha}^k = \sum_{k'\beta} \check{C}_{k\alpha, k'\beta}^k \eta_{k'\beta}^k \quad (2.18)$$

Cette équation a une forme proche d'un problème classique de recherche des valeurs propres de la matrice $\check{C}$ mais s'en différencie par le préfacteur M_k . Définissant :

$$\check{D}_{k\alpha, k'\beta}^k = \frac{\check{C}_{k\alpha, k'\beta}^k}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \quad (2.19)$$

$$\gamma_{k\alpha}^k = \sqrt{M_k} \eta_{k\alpha}^k \quad (2.20)$$

on retrouve cependant un problème aux valeurs propres usuel

$$\sum_{k'\beta} \check{D}_{k\alpha, k'\beta}^k \gamma_{k'\beta}^k = \omega^2 \gamma_{k\alpha}^k \quad (2.21)$$

Cette équation porte le nom **d'équation dynamique du cristal**. La matrice $\check{D}_{k\alpha, k'\beta}^k$ s'appelle la **matrice dynamique du système**. Elle se déduit aisément de la connaissance des constantes de forces interatomiques. Les valeurs propres ω constituent les pulsations propres de vibration au point k considéré. Les $\gamma_{k\alpha}^k$ sont les vecteurs propres de vibration. Ils sont généralement normalisés de sorte que $\langle \gamma^k | \gamma^k \rangle = 1$. Les déplacements des atomes dans l'espace réel correspondent à

$$\eta_{k\alpha}^k = \frac{\gamma_{k\alpha}^k}{\sqrt{M_k}} \quad (2.22)$$

Ils obéissent dès lors à la loi de normalisation suivante :

$$\langle \eta^k | N | \eta^k \rangle = 1 \quad (2.23)$$

En conclusion, les pulsations propres de vibration correspondent aux valeurs propres de la matrice dynamique du cristal. Leur identification prend dès lors la forme simple d'un problème classique de recherche des valeurs propres. Le calcul des modes propres de vibration requiert la connaissance de la matrice dynamique :

$$\check{D}_{k\alpha, k'\beta}^k = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{k\alpha}^k \partial \eta_{k'\beta}^k} \quad (2.24)$$

La détermination de la matrice dynamique nécessite d'évaluer le changement d'énergie du cristal lorsqu'on déplace deux sous- réseaux d'atomes. Cela peut se faire

- (i) soit en figeant dans la structure des déplacements finis (technique dite **frozen phonon**) et en évaluant le changement d'énergie,
- (ii) soit en évaluant directement la modification de l'énergie à l'aide de techniques de réponse linéaire.

La matrice dynamique peut être évaluée en n'importe quel point k de la 1^{ère} zone de Brillouin (1st BZ) et ses valeurs propres correspondent aux fréquences propres de vibration en ce point. Il est ainsi possible de reconstruire des courbes de dispersion complètes. En pratique, des techniques existent pour interpoler celles-ci à partir de la connaissance de la matrice dynamique sur une grille de points k finie.

2.3 MODES NORMAUX ET PHONONS

Pour un cristal à N atomes par cellule unité, il y a $3N$ modes de vibration. Les systèmes possèdent un grand nombre d'atomes par cellule unité, aussi l'étude de chaque vibration peut s'avérer délicate. Cependant, on peut distinguer deux grands types de vibrations en centre de zone : les phonons optiques, associés à des vibrations des atomes en opposition de phase, et les phonons acoustiques, associés à des vibrations en phase.

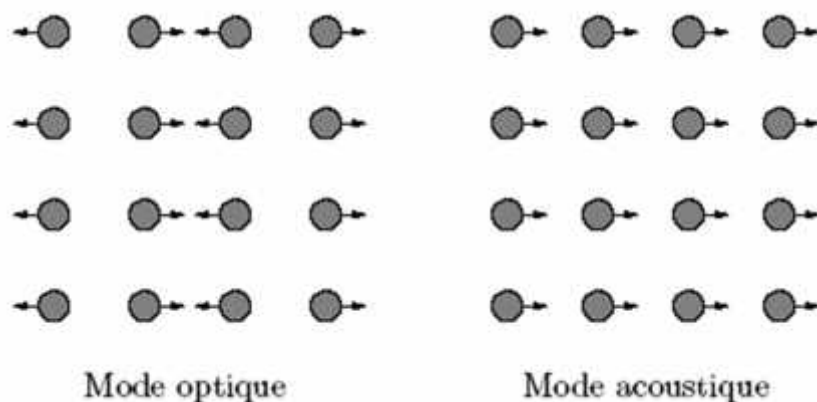


Figure 2.3 Différents modes de vibration des phonons

Jusqu'à présent, nous avons négligé l'énergie cinétique des ions et nous nous sommes limités à étudier les vibrations du cristal selon une approche purement classique. Pour un cristal harmonique composé de N_{at} atomes, nous avons identifié $3N_{at}$ modes propres de vibration de fréquence ω_{km} obéissant aux relations de dispersion [40]. L'indice m précise simplement qu'on peut avoir plusieurs fréquences possibles en un point k donné ($m = 1 \dots 3N_{at}$, où N_{at} est le nombre d'atomes dans la maille). Dans cette limite classique, l'énergie d'un mode normal de pulsation ω_{km} peut prendre n'importe quelle valeur, liée à l'amplitude A du mouvement :

$$E_m^k = \frac{1}{2} M \omega^2 A^2 \quad (2.25)$$

Un traitement quantique des vibrations du réseau nécessiterait d'identifier les valeurs propres de l'Hamiltonien [41] :

$$H^{harm} = \sum_{\kappa\alpha} \frac{p^2(R_\kappa^\alpha)}{2M_\kappa} + \sum_{\kappa\alpha, \kappa'\beta} \frac{1}{2} u_{\kappa\alpha}^a C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{ab} u_{\kappa'\beta}^b \quad (2.26)$$

Dans un cristal constitué de N_{at} atomes, l'Hamiltonien ci-dessus peut se reformuler sous la forme d'une somme de $3N_{at}$ hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants dont les pulsations sont celles des $3N_{at}$ modes propres identifiés de manière classique. La contribution à l'énergie de chaque mode normal particulier prend la forme usuelle [8] :

$$E_m^k = \left(\eta_m^k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_m^k \quad (2.27)$$

où η_m^k spécifie l'état quantique dans lequel se trouve l'oscillateur (m, k) . L'énergie totale de vibration des noyaux est simplement la somme des énergies des différents oscillateurs indépendants :

$$E_{vibr} = \sum_{mk} \left(\eta_m^k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_m^k \quad (2.28)$$

En pratique, on ne parlera pas d'oscillateurs harmoniques dans un état quantique particulier. On adoptera une terminologie quantique corpusculaire identique à celle utilisée dans la théorie quantique du champ électromagnétique. Ainsi, plutôt que de parler de l'oscillateur (m, k) , dans l'état quantique η_m^k , nous dirons que nous sommes en présence de η_m^k phonons de type (m, k) .

Supposant que le système est en équilibre avec un réservoir thermique à la température T , le nombre attendu de phonons d'un type donné dépendra de son énergie et de la température selon la loi de distribution de Bose-Einstein :

$$[\eta_m^k]_T = f(\omega, T) = \frac{1}{e^{(\hbar\omega/k_B T)} - 1} \quad (2.29)$$

Le phonon est donc la quasi-particule associée au champ de vibration des ions. C'est un boson possédant une énergie $\hbar\omega_m^k$. Par la suite nous allons adopter le langage des phonons. Mais nous pouvons garder en mémoire que chaque type de phonon correspond à un mode propre de vibration particulier dont la pulsation est donnée par la théorie classique.

2.4 PROPRIETES THERMIQUES DES SOLIDES

Nous avons vu ci-dessus qu'un cristal peut être assimilé à un ensemble de $3N_{at}$ oscillateurs harmoniques indépendants, à chacun desquels est associé un type de phonon particulier. L'énergie de chaque oscillateur est quantifiée, elle est donnée par :

$$\left(\eta_m^k + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_m^k \quad (2.30)$$

Où le nombre moyen de phonons à une température donnée $[\eta_m^k]_T$, est spécifié par la distribution de Bose - Einstein $f(\omega, T)$.

Dans ce contexte l'énergie interne U de vibration du réseau correspond à l'énergie des phonons et peut s'écrire, dans l'approximation harmonique, sous la forme d'une somme sur tous les modes propres de vibration permis :

$$U = \sum_{mk} (f(\omega, T) + 1/2) \hbar\omega_m^k \approx \sum_{mk} f(\omega, T) \hbar\omega_m^k \quad (2.31)$$

Dans le cas d'un solide macroscopique ($V \rightarrow \infty$), il est permis de remplacer cette somme par une intégrale sur la 1BZ, faisant intervenir la densité d'états $g(k)$ ou $D(k)$:

$$U = V \int_{1BZ} f(\omega, T) g(k) \hbar\omega_m^k dk = \int_{1BZ} f(\omega, T) D(k) \hbar\omega_m^k dk \quad (2.32)$$

De plus, les relations de dispersion établissent une relation entre ω et k , de sorte qu'à travers un changement de variable, on peut écrire de manière alternative :

$$U = V \int_{\omega=0}^{\omega_{\max}} f(\omega, T) g(\omega) \hbar \omega_m^k d\omega = \int_{\omega=0}^{\omega_{\max}} f(\omega, T) D(\omega) \hbar \omega_m^k d\omega \quad (2.33)$$

Le calcul de la contribution de réseau à la chaleur spécifique se base sur cette expression de l'énergie interne. Les différents modèles se singularisent par la forme approximative choisie pour les relations de dispersion.

2.5 CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

La chaleur spécifique à volume constant d'un solide se définit comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.34)$$

En remplaçant les expressions de l'énergie interne nous pouvons déduire l'expression de la chaleur spécifique.

En procédant de la même manière, nous pouvons facilement déduire les expressions des principaux paramètres thermodynamiques tels que l'énergie interne, l'énergie libre, l'entropie et le déplacement thermique moyen. Nous rapportons dans ce qui suit les formules finales de ces expressions utilisés dans le code PHON que nous avons utilisé pour la partie phonon de cette thèse. Pour plus de détails voir la référence [42]

Energie Interne :

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^{\omega_{\max}} d\omega g(\omega) (\hbar \omega) \coth \hbar \frac{\omega}{2k_B T} \quad (2.35)$$

Energie libre :

$$F = r k_B T \int_0^{\omega_{\max}} d\omega g(\omega) \ln \left[2 e^{\frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \right] \quad (2.36)$$

Entropie :

$$S = r k_B \int_0^{\omega_{\max}} d\omega g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - e^{\left(\frac{-\hbar \omega}{k_B T} \right)} \right] \right\} \quad (1.37)$$

Chaleur spécifique :

$$C = r k_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}}{\left[e^{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)} - 1 \right]^2} \quad (1.38)$$

Déplacement thermique moyen :

$$B_{ij}(\mu) = \langle U_i(\mu) U_j(\mu) \rangle = \frac{\hbar r}{2M_\mu} \int_0^\infty d\omega g_{ij\mu}(\omega) \frac{1}{\omega} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (1.38)$$

CHAPITRE 3

OUTILS DE CALCUL

3.1 LOGICIEL VASP

Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations. Nous avons choisi d'utiliser la méthode à base de pseudo-potentiels VASP utilisée pour l'optimisation géométrique.

3.1.1 DESCRIPTION DE VASP

VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Est un logiciel qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et accomplit des calculs quantiques *ab initio* de dynamique moléculaire sur des systèmes périodiques [21, 22, 23, 5].

VASP a été développé depuis 1991 par KRESSE, FURTHMULLER ET HAFNER à l'institut de physique théorique de l'université technique de vienne. ([Kresse 1993a], [Kresse 1993b], [Kresse 1996a], [Kresse 1996b], [Kresse 1999]).

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité développée par Mermin dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir des calculs quantiques Monte Carlo de Ceperley et Adler. La fonctionnelle d'échange corrélation est analytiquement paramétrisée par Perdew et Zunger .

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt .

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k (k -points) de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique dont on déduit l'énergie totale. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, il convient de restreindre le calcul à une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de k - points dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS).

Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème d'Hellman-Feynman [43]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie consiste à déplacer les atomes vers un minimum local par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués.

3.1.2 MODELISATION DES SYSTEMES PERIODIQUES

VASP permet de simuler des systèmes périodiques par translation d'une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace. La géométrie de la cellule ainsi que la position des atomes sont définies par l'utilisateur. Cette souplesse de construction permet de modéliser des systèmes périodiques à 1, 2 ou 3 dimensions par le simple jeu de la disposition des atomes et des valeurs affectées aux paramètres de la cellule. Quand un vecteur de répétition devient grand, les atomes appartenant à chaque cellule sont séparés et la dimension du système est réduite d'une unité. En trois dimensions, nous utilisons le terme bulk pour désigner le cristal massif infini.

3.1.3 MODE DE RESOLUTION

Le code VASP est basé sur l'emploi d'un cycle auto-cohérent permettant d'obtenir l'hamiltonien de Kohn et Sham. Le code part d'une configuration d'essai où les coefficients des fonctions d'onde sont choisis aléatoirement et où la densité de charge « 0 » est égale à la superposition des densités de charge des atomes isolés. Après une première itération, nous obtenons une nouvelle charge « 1 » construite à partir des fonctions propres de l'hamiltonien monoélectronique de Kohn et Sham.

Le cycle est reconduit n fois, jusqu'à ce que la différence entre la densité obtenue n et la densité précédente $n-1$ devienne inférieure à la tolérance correspondant à la précision souhaitée. Nous atteignons alors la configuration de l'état fondamental au moment de la convergence du cycle.

L'état fondamental caractérisé par 0_j , est obtenu en considérant que la position des atomes et la géométrie restent fixes. Lors de la relaxation des atomes au sein de la maille, l'état fondamental doit être calculé à chaque pas de relaxation des atomes car la géométrie varie. L'application du **théorème** de Hellman-Feynman donne la force exercée sur les atomes.

$$F_i(\vec{r}_i) = - \left\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \right| \varphi_0 \right\rangle \quad (3.1)$$

Le sens de déplacement des atomes au cours d'une relaxation est fonction de la direction de la force appliquée. Au terme d'une relaxation, nous aboutissons à une force minimale. Une nouvelle estimation des forces est effectuée à chaque nouveau pas de relaxation jusqu'à l'obtention d'une force appliquée nulle sur l'ensemble des ions. Le cycle auto-cohérent de résolution est représenté sur la figure 3.1.

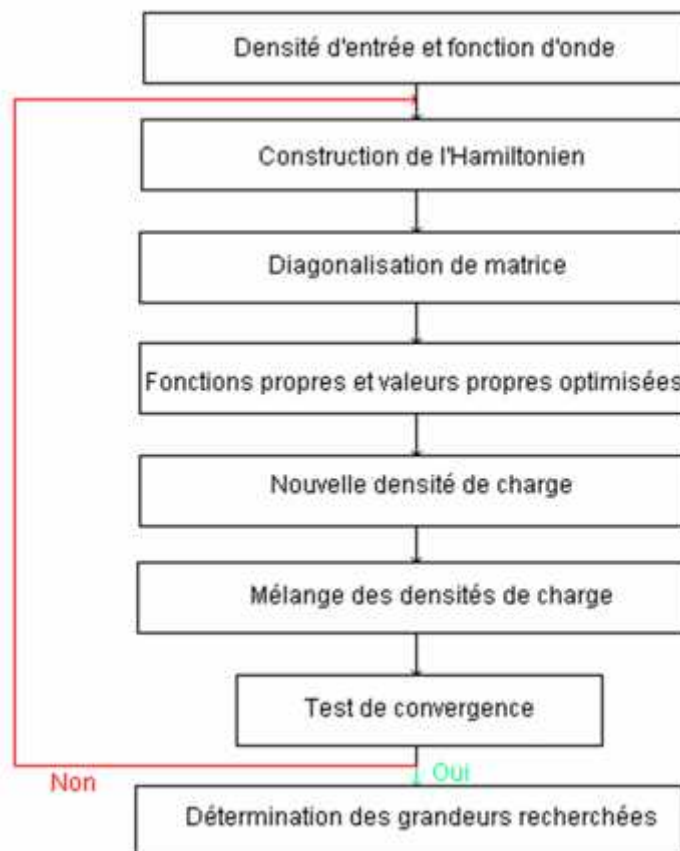


Figure 3.1 Cycle auto-cohérent sur un calcul de convergence VASP

3.1.4 DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO

En plus des outils de base de calcul de structures électroniques et d'optimisation de géométrie, VASP permet de faire des calculs de **dynamique moléculaire *ab initio***. Cette méthode permet d'étudier le comportement dynamique des matériaux en explorant l'évolution dans le temps des configurations hors d'équilibre à n'importe quelle température. L'énergie cinétique des atomes, donnant la température, ainsi que l'énergie potentielle sont calculées à tout instant ce qui permet de connaître l'énergie interne du système [5].

3.1.5 PRINCIPAUX FICHIERS D'ENTREE ET DE SORTIE

VASP utilise essentiellement 4 fichiers d'entrées :

INCAR : Ce fichier contient principalement les données de fonctionnement du programme tel que l'énergie de coupure.

KPOINTS : Contient toute les informations en relation avec la manière de poser le problème de grille des points K dans le fichier réciproque entre autres les données relatifs à la méthode de Monkhorst & Pack [19] est bien établie dans le programme.

POSCAR : Traite toutes les informations concernant la géométrie du problème.

POTCAR : Concerne le traitement du potentiel/ fonctionnelle utilisé, les données sont directement pris à partir de bibliothèque disponible avec le package informatique de VASP.

VASP fournit plusieurs fichiers de sortie dont un fichier principale nommé **OUTCAR** et qui résume les :

- *géométries optimisées, énergies, spin*
- *les énergies totales apparaissent sous le nom TOTEN*

3.2 LOGICIEL PHON

Le code PHON calcule les matrices des forces constantes et les fréquences des phonons dans un cristal. A partir de ces fréquences il peut aussi calculer plusieurs paramètres thermodynamiques tel que l'énergie libre d'Helmoltz, l'entropie, la chaleur spécifique et l'énergie interne d'un cristal harmonique. Le procédé de calcul est basé sur la méthode des déplacements fins « small displacement » et peut être combiné avec n'importe quel autre programme qui peut générer les forces que subissent les atomes dans un système (VASP,...).

Phon[44] a été écrit en langage FORTRAN pour le système UNIX, il a été développé par DARIO ALFE en 2009 [45, 46].

3.2.1 ALGORITHME UTILISE PAR LE CODE PHON

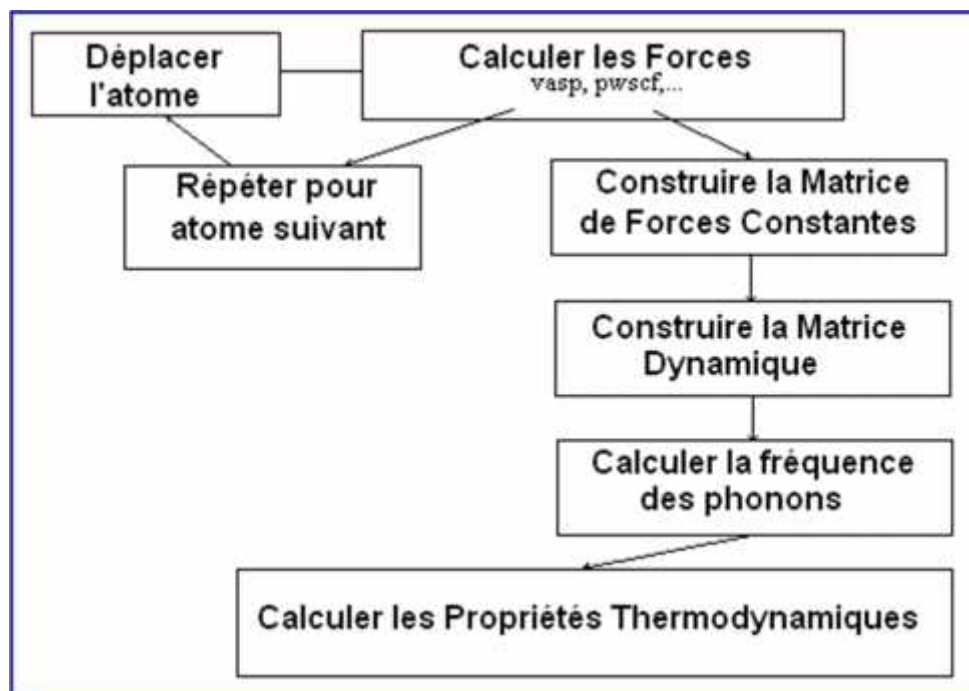


Figure 3.2 : Algorithme de calcul de la fréquence des phonons par la méthode des petits déplacements

Généralement les métaux sont périodiques et sont invariants par translation d'une cellule à l'autre, en utilisant cette symétrie, il n'est pas nécessaire de déplacer tous les atomes de la cellule primitive ainsi que le nombre de déplacement de chaque atomes (généralement trois déplacements) se trouvent réduit.

3.2.1.2 METHODOLOGIE

Chaque atome dans la cellule primitive peut subir un petit déplacement ainsi les forces que subissent les autres atomes dans le cristal peuvent être calculés et utilisés pour construire la matrice des forces constantes (matrice qui exprime la proportionnalité entre les forces et les déplacements). Une super cellule de 100 atomes environ est usuellement assez large pour pouvoir décrire précisément la matrice des forces constantes. En utilisant la matrice des forces constantes la matrice dynamique est facilement déduite dans n'importe quel direction k dans la zone de Brillouin et en la diagonalisant nous obtenons le carré de la fréquence des phonons.(voir chapitre I.2 ci dessus)

Le code PHON est tributaire d'autres moyens de calcul pour lui générer les forces dans le cristal, il peut être utilisé avec n'importe quel programme qui satisfait cette exigence, Le moyen le plus commode est obtenu en utilisant les codes basés sur la DFT (voir figure 3.2)

3.2.2. PRINCIPAUX FICHIERS D'ENTREE ET DE SORTIE

Les principaux fichiers d'entrée du code PHON sont

POSCAR : Concerne toutes les informations géométriques du problème. Il est écrit selon le format du code VASP.

INPHON : Contient les paramètres d'entrée pour l'optimisation du programme.

FORCES : Contient les déplacements et les champs de forces pour chaque déplacement.

3.3 LOGICIEL MAN_VASP

3.3.1 PROBLEMATIQUE

Les nombreux résultats générés par les codes de calcul DFT nécessitent des modèles théoriques ainsi qu'une interface graphique adaptée pour qu'ils soient exploités.

En effet VASP ne fournit pas les paramètres physiques directement (exemple du bulk ou le coefficient d'élasticité d'un système), ces derniers sont déduites certes des résultats de VASP mais en plus il faut utiliser des modèles théoriques adéquat (équation de Murnaghan,...).

En l'absence de tels outils, le logiciel MAN_VASP a été développé pour faciliter divers calculs de structure bulk et surface ainsi que pouvoir déterminer certains paramètres physiques. De plus le logiciel PHON a été incorporé directement dans ce software permettant ainsi une facilité d'utilisation puisque PHON peut utiliser VASP pour lui générer les forces du aux déplacements des atomes. Le logiciel vesta [47,48] a été introduit dans ce software, il permet de visualiser les structures donnant ainsi plus d'assurance dans la préparation des fichiers d'entrée pour VASP et phon. Enfin tous les résultats soustraites de software peuvent être tracé directement dans des courbes, certain résultats sont perçu on-line.

3.3.2 ENVIRONNEMENT DE DEVELOPPEMENT

MAN_VASP « managing vasp » est écrit en langage objet delphi [49], il est utilisé dans les deux systèmes d'exploitation windows et unix, dans ce dernier le software wine est indispensable pour le bon fonctionnement de man_vasp. MAN_VASP permet :

A - Faciliter la manipulation des codes de calcul utilisés tels que :

- L'introduction des données de VASP via un environnement informatique bien adapté.

- La visualisation de la structure en étude via le programme VESTA est ainsi bien contrôler les données introduites dans le code de calcul.
- La préparation des données des autres codes de calcul notamment le code PHON.
- Disposer des résultats on-line permettant ainsi d'apporter les corrections voulues sans laisser les calculs se terminés d'une manière erronée.

B- Calculer les paramètres physiques tels que :

- Les paramètres de structure théorique en utilisant la méthode du calcul en volume (bulk calculation).
- Le coefficient d'incompressibilité (bulk coefficient) en utilisant la méthode MURNAGHAN.
- La représentation des DOS et des structures de bande.
- Le coefficient de POISSON par la méthode de variation des paramètres de maille.
- L'énergie de cohésion du système.
- Les courbes de dispersion des phonons
- Les paramètres thermodynamiques

La figure ci dessous donne un aperçu de la fenêtre du programme MAN_VASP

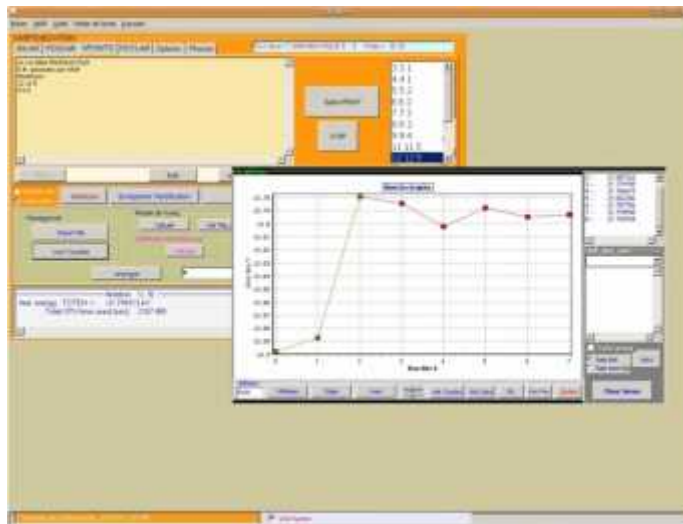


Figure 3.2 : Image de l'environnement MAN_VASP

(image montrant le calcul d'optimisation on line du kpoint)

II

EXPERIENCE

NUMERIQUE

CHAPITRE 1

PROPRIETES
CRISTALLOGRAPHIQUES

BERYLLIUM
&
BISMUTH

1.1 LE BERYLLIUM

1.1.1 INTRODUCTION

Le **béryllium** est un élément chimique de symbole « *Be* » et de numéro atomique 4. Dans le tableau périodique, le béryllium est un métal alcalino-terreux d'aspect gris acier. Il est léger, fragile et toxique. Il est 1/3 moins dense que l'aluminium, 6 fois plus rigide que l'acier, très résistant à la torsion, très bon conducteur de chaleur, bon conducteur d'électricité, transparent aux rayons X, résistant à la corrosion et aux acides et il ne fond qu'à très haute température. Dans la nature, on le rencontre dans une trentaine de minerais, en particulier la bertrandite et le beryl.

Le béryllium est fortement perméable aux rayons X, et libère des neutrons quand il est frappé par des particules alpha, principalement employé comme agent durcissant dans certains alliages, notamment le moldamax, un alliage de cuivre-béryllium utilisé pour la fabrication de moules pour matières plastiques. Le béryllium est également utilisé dans quelques réacteurs nucléaires, comme composant de céramiques industriels, technologiques et micro-électroniques.

1.1.2 STRUCTURE CRISTALLINE

Le béryllium appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$, dans les conditions normales de température et de pression, il cristallise dans le système hexagonal (voir figure 3.1 et 3.2).

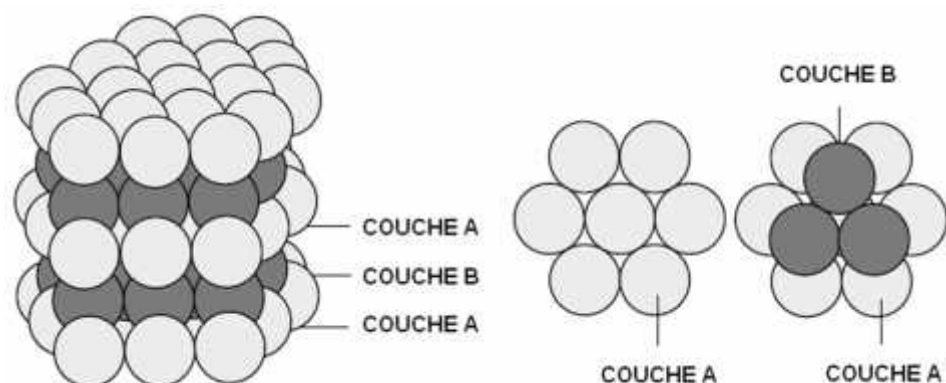


Figure 1.1 Disposition des couches d'atomes pour le système hexagonal

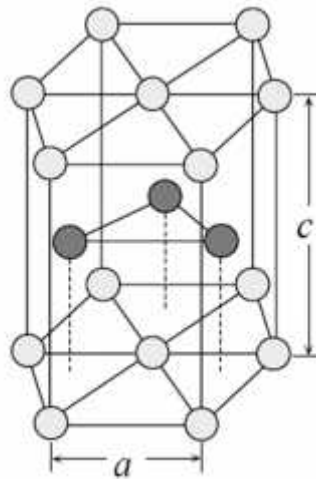


Figure 1.2 Maille conventionnelle du Béryllium

La maille primitive du béryllium contient deux atomes située à $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$, les paramètres de maille sont $a = 2.27 \text{ \AA}$ et $c = 3.59 \text{ \AA}$ [50,43] (voir figure 1.3)

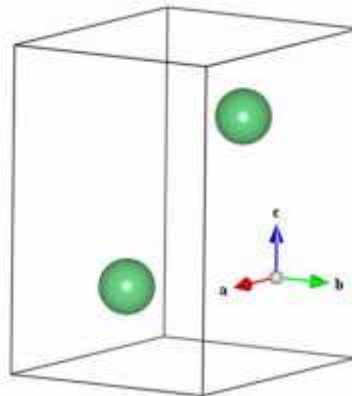


Figure 1.3 Maille primitive du Béryllium

1.1.3 RESEAU RECIPROQUE

La première zone de Brillouin d'une maille hexagonal est une maille hexagonal aussi, elle se présente comme le montre la figure 1.4, les points Γ , K, A, ... désignent les points de hautes symétrie.

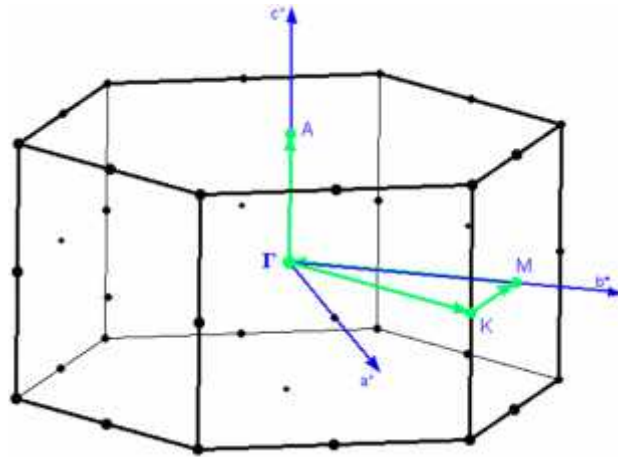


Figure 1.4 Réseau réciproque du béryllium

1.2 LE BISMUTH

1.2.1 INTRODUCTION

Le **bismuth** a été découvert par Basil Valentine (DE) en 1450. Étymologie du nom: vient de l'allemand wismut et bisemutum. Le bismuth est un métal gris acier avec des teintes roses, dures et cassantes. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau. Il réagit avec l'acide nitrique concentré. On peut trouver du bismuth à l'état natif et dans les minerais de bismuthine (Bi_2S_3) et de bismuthocroce (Bi_2O_3). On se sert du bismuth en pharmacie et son point de fusion faible est utilisé dans les fusibles [51,52].

1.2.2 ETUDE CRISTALLINE DU BISMUTH

Le bismuth (Bi) cristallise dans une structure Rhomboédrique $R(-3)m$ de type A7 (structure de l'Arsenic) (Figure 1.5) [53], les paramètres de la maille (a, α) sont respectivement $a = 4.746$ et $\alpha = 57.23^\circ$ à la température ambiante et à la pression atmosphérique. La maille primitive contient deux atomes dont les coordonnées réduites sont (u, u, u) et $-(u, u, u)$ avec $u = 0.237$. [8]

Chaque atome possède trois premiers proches voisins équidistants et trois deuxièmes proches voisins équidistants (Figure 1.5).

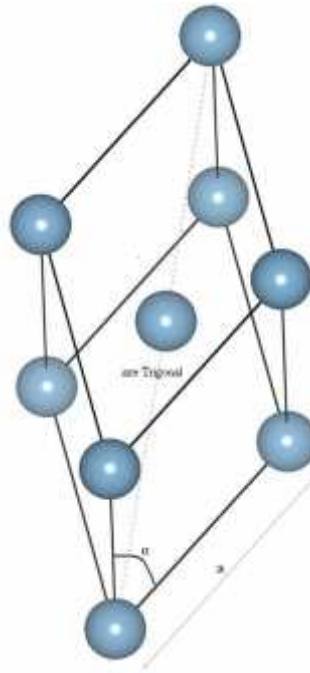


Figure 1.5 Structure cristalline du bismuth rhomboédrique

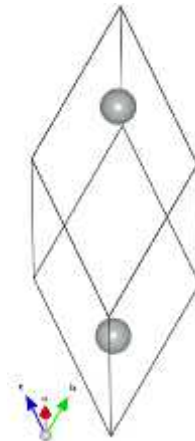


Figure 1.6 Maille primitive du bismuth

Alternativement le bismuth peut être décrit avec une structure hexagonale possédant 6 atomes par maille primitive ou une structure pseudo cubique avec un atome par maille élémentaire [54, 55,56].

Dans notre travail, l'étude de la structure d'optimisation « bulk » du bismuth est faite en considérant la structure hexagonale, l'étude de la relation de dispersion des phonons est faite en considérant la maille rhomboédrique déduite des paramètres optimaux de la structure hexagonale via les équations de transformation (voir annexe A).

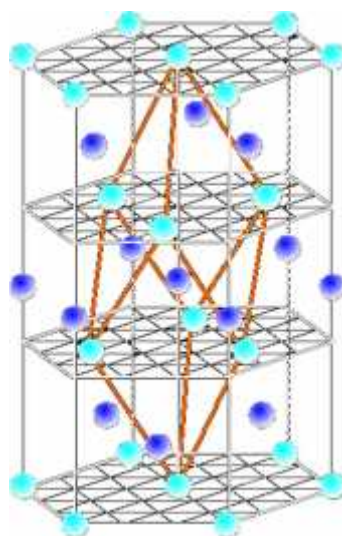


Figure 1.7 Structure cristalline du bismuth en structure hexagonal

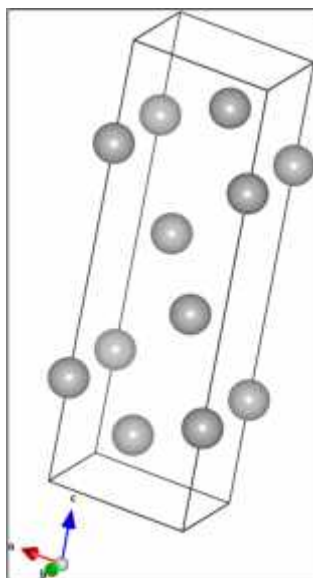


Figure 1.8 Maille primitive du Bismuth en système hexagonal avec 6 atomes

La position des atomes est telle que **[57]** :

Atomes	1	2	3	4	5	6
Position	$(0,0,0)$	$(0,0, 1/3+z)$	$(0, 0, 2/3+z)$	$(0\ 0\ -z)$	$(0,0, 1/3-z)$	$(0, 0, 2/3-z)$

Pour le Bismuth $z = 0.23389$

1.2.3 RESEAU RECIPROQUE

La zone de Brillouin du bismuth est représentée sur la figure 1.9 d'après [58, 59]. Les faces T sont hexagonales, les autres faces sont, soit des hexagones soit des carrés déformés. Les points Σ , K, Q, W, S, V où Y ont une symétrie de rotation de deuxième ordre et de multiplicité 6. Les points σ , M, U et N ont une symétrie de réflexion et une multiplicité 6. Les points L et X ont, à la fois, la symétrie de réflexion et celle de rotation et une multiplicité 3. Le point T est unique, il possède la symétrie plane et celle de rotation d'ordre 3.

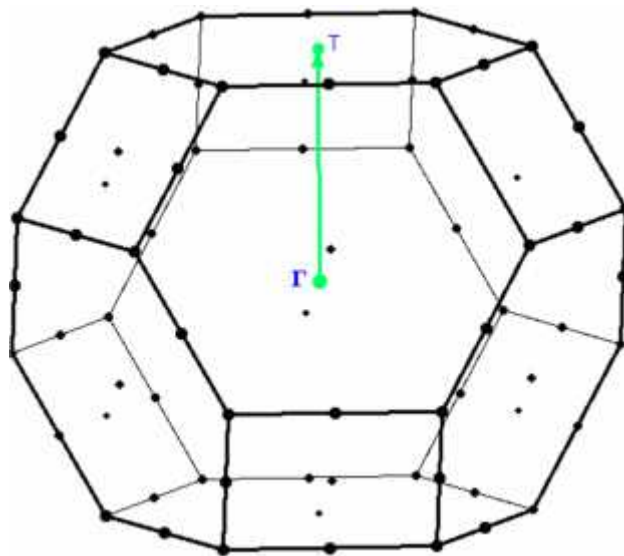


Figure 1.9 Réseau réciproque du bismuth

CHAPITRE 2

**METHODOLOGIE DE CALCUL
AB INITIO**

2.1 INTRODUCTION

Dans ce travail, tous les calculs ab initio ont été réalisés pour une température de 300 degrés Kelvin (Béryllium ou Bismuth).

La première étape à faire dans un calcul ab initio est l'optimisation des paramètres de structure de la cellule primitive (unit cell). Ainsi le système est relaxé et se trouve dans son état fondamental.

L'optimisation de la structure consiste à relaxer la position des atomes en faisant varier le volume de la cellule primitive simultanément ou bien en minimisant l'énergie totale du système en fonction du volume via la variation des paramètres de maille du système en question [60].

Dans les systèmes hexagonaux (qui sont différent des systèmes cubiques) comme c'est le cas du béryllium et du bismuth (ce dernier en faisant une transformation) deux méthodes d'optimisation existent.

- 1- Les paramètres de maille sont variés séparément : on fait varier le premier paramètre en fonction de l'énergie pour déterminer la variable optimale qui correspond à l'énergie minimale puis en fixant la variable optimale on répète la même démarche pour le deuxième paramètre pour déterminer la valeur finale
- 2- Chacun des deux paramètres est varié en laissant le rapport c/a constant cette méthode exige beaucoup de calcul. C'est cette méthode que nous avons adopté et implanté dans notre programme de calcul (pour plus de détails voir annexe B).

Avant d'entamer le calcul d'optimisation de la structure, comme mentionné dans le chapitre I (voir paragraphe I.6.2 et I.6.3) l'énergie totale du système doit converger pour chacun des paramètres critiques qui sont l'énergie de coupure et le maillage de la structure du réseau réciproque k point .

2.1 OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE COUPURE

Pour les deux éléments (Be et Bi) objet de notre étude, nous avons utilisé tous les types de pseudo potentiel disponibles dans le code VASP, Le principe consiste à

faire un calcul SCF (self consistant » pour déterminer l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , cette dernière est augmenté jusqu'à satisfaire une convergence des calcul déterminé par une énergie minimale relativement constante (voir paragraphe 1.6.2).

2.2 OPTIMISATION DE LA GRILLE DE POINT k « k-point » .

Pour les mêmes conditions que précédemment et prenant l'énergie de coupure correspondant à la convergence, on fait augmenter la grille des point k en utilisant le schéma de Monkhorst & Pack [19], pour déterminer les paramètres kpoint optimale qui font converger l'énergie totale. (voir paragraphe 1.6.3)

2.3 GRANDEUR PHYSIQUE

Il est possible de calculer plusieurs grandeurs en faisant varier les paramètres de maille a , c ou le volume de la maille V en fonction de l'énergie totale, dans notre cas nous nous intéresserons au coefficient d'incompressibilité (« bulk coefficient »). De plus à partir d'un calcul SCF avec les valeurs optimales des paramètres de maille trouvées, nous pouvons déduire l'énergie de cohésion de l'électron dans l'atome. La détermination de ces paramètres constitue une bonne validation des résultats concernant les paramètres physiques.

2.3.1 CALCUL DU COEFFICIENT D'INCOMPRESSIBILITE « bulk modulus »

Le coefficient d'incompressibilité et sa dérivée sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue $E_{\text{tot}}(a)$ en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Murnaghan [61, 62], donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + C_{\text{ste}} \quad (2.1)$$

où B et B' représentent le module de compression ou coefficient d'incompressibilité et sa dérivée, respectivement. V_0 est le volume de l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$:

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' P}{B} \right]^{-1/B'} \quad (2.2)$$

Le coefficient d'incompressibilité B est donné par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.3)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2.4)$$

Pour le calcul de ce facteur on utilise la méthodologie de calcul des paramètres de maille basé sur la variation du volume et du rapport c/a pour déterminer la courbe donnant l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume (voir figure ci dessus) et en utilisant l'équation de Murnaghan la valeur du « bulk modulus » est déduite.

2.3.2 CALCUL DE L'ENERGIE DE COHESION

Ayant déterminé les paramètres géométriques du volume, nous avons calculé l'énergie de cohésion à l'aide de l'expression suivante [63] :

$$E_{coh} = E_{tot}^{bulk}(a_0) - E_{tot}^{atome} \quad (2.5)$$

Avec $E_{tot}^{bulk}(a_0)$ est l'énergie totale par atome à l'état fondamental (calculée par rapport au paramètre d'équilibre a_0), et E_{tot}^{atome} est l'énergie totale d'un atome libre.

2.5 COURBE DE DISPERSION DES PHONONS

La relation de dispersion d'un cristal peut être étudiée théoriquement ou expérimentalement (diffusion neutronique).

La relation de dispersion est calculée le long des points de hautes symétries de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque du cristal en question.

La détermination de ces courbes de dispersion est réalisée avec le code PHON, pour différentes super cellule **[43]** de la maille élémentaire (1x1x1, 2x2x2, ...) et ce jusqu'à convergence des résultats.

CHAPITRE 3

RESULTATS CALCUL AB INITIO

BERYLLIUM & BISMUTH

3.1 LE BERYLLIUM

3.1.1 OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE COUPURE DU BERYLLIUM

La convergence de l'énergie de coupure pour le béryllium a été étudiée en utilisant tous les pseudo potentiel disponibles dans le code VASP [23], nous l'avons étudié pour la super cellule de $1 \times 1 \times 1$ avec comme paramètre de maille $a = 2.27 \text{ \AA}$ et $c = 3.59 \text{ \AA}$ (voir chapitre II-1). L'énergie de coupure est augmenté de 50 eV avec une grille de point k « kpoint » selon le schéma de Monkhorst et pack $= 11 \times 11 \times 7$, ce qui est une valeur moyenne. Le paramètre de convergence du champ d'auto cohérence de (SCF) de l'équation de Kohn Sham est pris égal à 1E-6 . La précision des calculs est prise « High » Supérieur, Cette précision influence beaucoup de paramètre dans le code VASP tel que l'énergie totale les forces, etc.

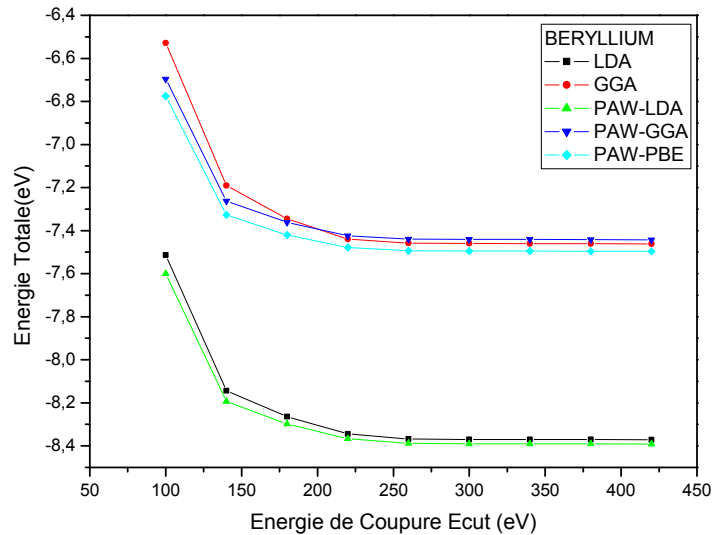


Figure 3.1 Optimisation de l'énergie de coupure pour le Béryllium

La figure 3.1 montre la courbe de l'énergie totale de l'élément béryllium en fonction de l'énergie de coupure, il est à remarquer qu'à partir de l'énergie $E_{\text{cut}} = 250 \text{ eV}$ l'énergie totale commence à converger pour tous les pseudo-potential utilisés, Pour plus de précision et vu que le système béryllium ne contient que deux atomes

dans la maille primitive (temps de calcul relativement bas) nous prenons la valeur de $E_{\text{cut}} = 340 \text{ eV}$.

3.1.2 OPTIMISATION DE LA GRILLE DE POINT K (K-POINT) DU BERYLLIUM

L'étude de l'influence du nombre de points k sur la valeur de l'énergie totale a été étudiée pour le béryllium à l'équilibre pour les mêmes conditions SCF que précédemment et pour l'énergie de coupure de convergence égale à 340 eV.

Les différentes grilles k-point objet de notre étude sont résumées dans le tableau 1

Tableau 3.1 Grille de point k pour le béryllium

Numéro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
grille de point (k-point) Kx, ky, kz	3 3 1	5 5 3	7 7 5	9 9 5	11 11 7	13 13 9	15 15 9	17 17 11	19 19 11	21 21 11

En ce qui concerne la troisième valeur k_z légèrement petite par rapport aux deux autres, il faut savoir que les paramètres de la maille réciproque sont inversement proportionnelle aux dimensions de la maille réelle ($2\pi/a_i$) ce qui implique à diminuer le maillage selon l'axe de plus grande dimension ce qui est le cas pour le béryllium qui possède une structure hexagonale selon l'axe tertiaire c plus grand que le paramètre de base a.

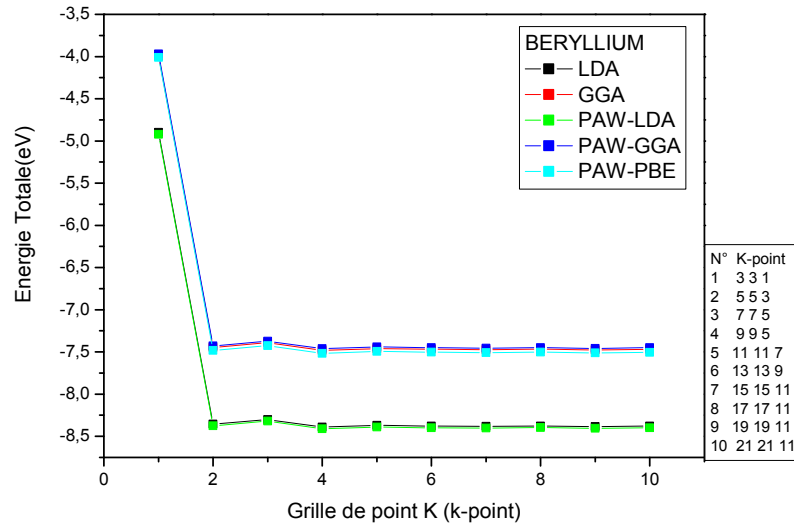


Figure 3.2 Optimisation de la grille de points k (k-point) pour le Béryllium

Les résultats de l'optimisation de la convergence des points k sont montrés dans la figure 3.2, nous remarquons bien qu'à partir de la deuxième valeur (k-point = 5 5 3) l'énergie totale commence à converger pour devenir presque constante à partir de la cinquième valeur (k-point = 11 11 7). Pour plus de précision pour les calculs nous prenons la valeur optimale de k-point = 17 17 11.

3.1.3 CALCUL DES PARAMETRES DE MAILLE DU BERYLLIUM (« bulk calculation »)

En utilisant les paramètres d'optimisation de l'énergie de coupure et de la grille des points k et en conservant les mêmes paramètres SCF que précédemment, la structure du béryllium a été optimisé en appliquant la méthode de variation de deux paramètre le rapport c/a et le volume.

Le principe donc consiste à faire varier pour un rapport c/a constant le volume V de la maille d'un certain $N\Delta V_i$ et ainsi pour chaque volume ($V \pm i\Delta V_i$, $i = 0, \dots, N$), c/a est varié autour de sa valeur d'équilibre ($c/a \pm i\Delta(c/a)_j$, $j = 0, \dots, M$). Nous obtenons ainsi $(2N+1) \times (2M+1)$ valeurs où un calcul SCF est réalisé pour déterminer l'énergie totale pour chacun des systèmes $(V_i, (c/a)_j)$, il faut noter que la discrétisation peut être asymétrique autour du point de calcul en question.

Nous traçons ensuite pour chaque volume la courbe $E = f(c/a)$ (voir figure 3.3) ; ou nous déterminons par une méthode de lissage la valeur c/a optimale $(c/a)_{opt,j}$ qui correspond à l'énergie minimale E_{min} du système. L'opération est ensuite refaite pour tous les volumes

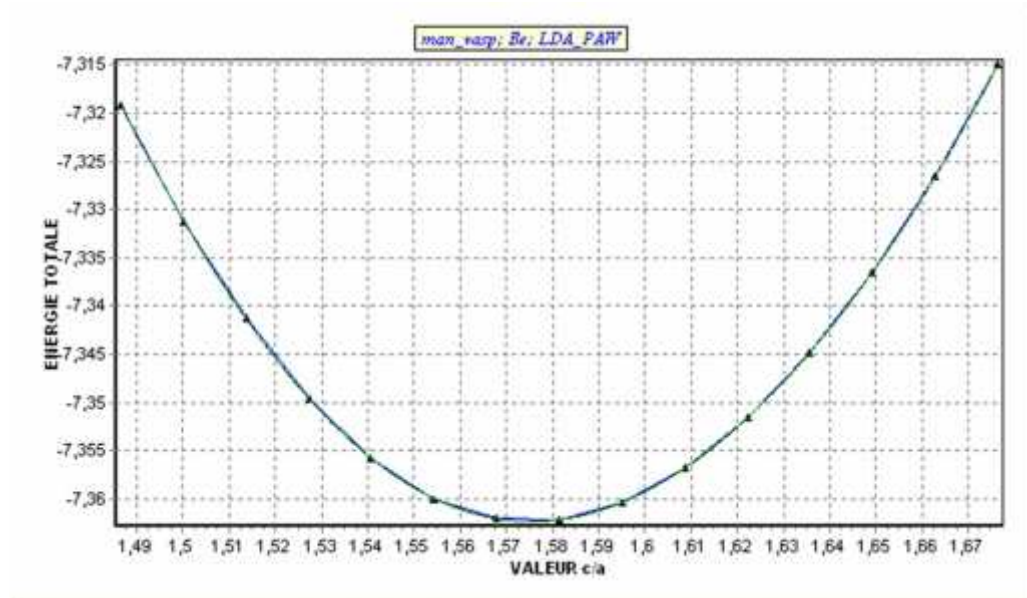


Figure 3.3 Evolution de l'énergie totale du système en fonction du rapport c/a

Nous obtenons ainsi pour chaque volume V_i une valeur d'énergie minimale qui lui correspond, la deuxième étape consiste à tracer la courbe $E = f(V)$ (voir figure 3.4) est ainsi déterminer par un lissage le volume optimale V_{opt} qui correspond à l'énergie minimale.

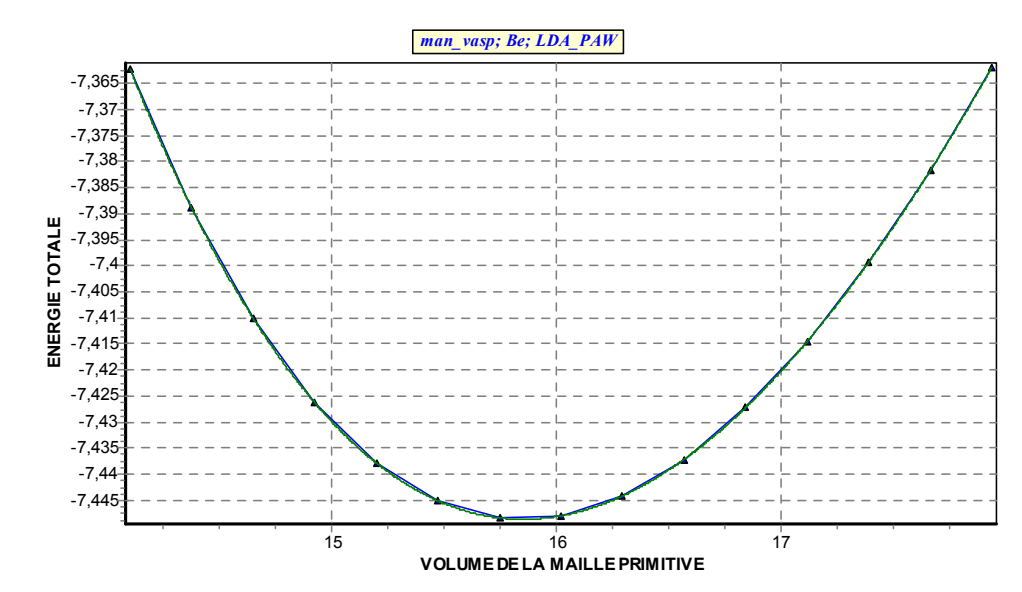


Figure 3.4 Evolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de la maille

La dernière étape consiste à tracer la courbe $c/a = f(V)$, pour pouvoir déterminer la valeur de c/a optimale qui correspond au volume optimale et ainsi nous pouvons facilement déduire les valeurs optimales des paramètres de maille c et a . (voir figure 3.5)

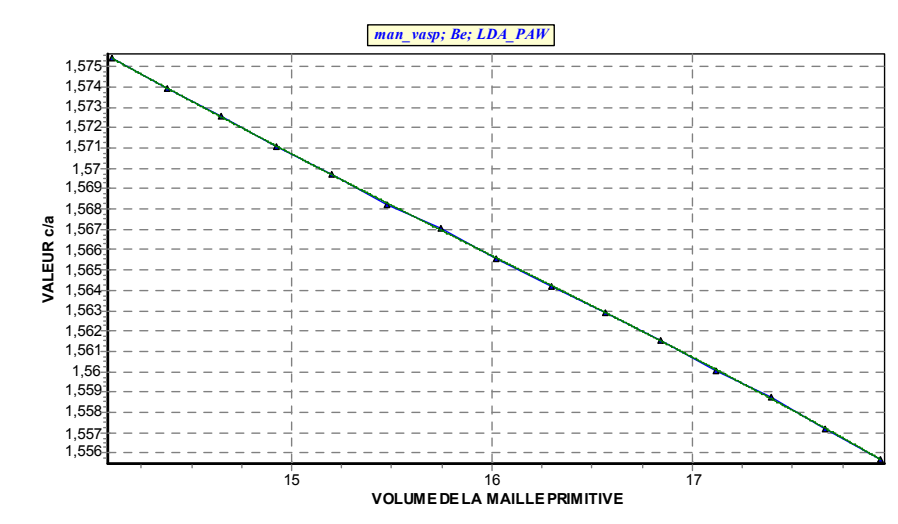


Figure 3.5 Evolution du rapport c/a en fonction du volume de la maille

3.1.3.1 REMARQUE

Il est à noter que toute cette méthodologie ainsi que celles qui seront décrites ci-dessous ont été introduit dans un programme de calcul que nous avons baptisé MAN_VASP « managing vasp », les courbes ci-dessus sont directement extraites des résultats du programme en question. Pour plus de détail voir annexe B.

Il est possible de calculer plusieurs grandeurs physique en faisant varier les paramètres de maille (a, c ou V) en fonction de l'énergie totale, dans notre cas nous nous intéresserons au coefficient d'incompressibilité (« bulk coefficient »). De plus à partir d'un calcul SCF et en utilisant les valeurs optimales des paramètres de maille trouvées, nous pouvons déduire l'énergie de cohésion de l'électron dans l'atome de béryllium.

La détermination de ces paramètres constitue une bonne validation des résultats concernant les paramètres de maille.

3.1.4 PRINCIPAUX RESULTATS POUR LE BERYLLIUM

Les principaux résultats pour le calcul des différentes grandeurs physiques du béryllium en utilisant le code VASP qui est basée sur la théorie de la DFT sont résumés dans le tableau 3.2

Tableau 3.2 Propriétés physiques calculées pour le Béryllium

Référence	Paramètre de maille		Coeff (GPa) incompressibilité	Energie de
	a (Å)	c/a		
Notre calcul (LDA)	2.232	1.573	128.64	4.172
Notre calcul GGA	2.261	1.567	119.24	3.699
Notre calcul (LDA-PAW)	2.232	1.573	130.58	4.199
Notre calcul (GGA-PAW)	2.268	1.568	120.16	3.685
Notre calcul (PBE-PAW)	2.268	1.569	121.93	3.726
LDA ^[64]	2.23	1.573	128	4.20
GGA ^[64]	2.26	1.570	115	3.74
LDA ^[65,66]	2.25	1.586	131	3.60
LDA ^[67]	2.23	1.566	135.6	4.35
LDA ^[68]	2.23	1.580	140	4.08
GGA ^[68]	2.25	1.570	120	3.65
Expérience	2.29 ^[8]	1.567 ^[8]	110 ^[8]	3.33 ^[8]

LDA, GGA, LDA-PAW, GGA-PAW, PBE-PAW : Type de PseudoPotentiel incorporé dans VASP

Nous remarquons bien la concordance de nos résultats en les comparants avec ceux obtenues avec les autres méthodes de calcul DFT du tableau 3.2, cependant tous les résultats DFT se situent dans les mêmes ordres de grandeurs que les résultats expérimentaux.

Ceci est d'un très grand intérêt vu que tous nos calculs ne sont réalisés que

seulement en connaissant les données relatives à la structure cristallographique de l'élément à étudier.

3.1.5 COURBE DE DISPERSION DES PHONONS DU BERYLLIUM

Ayant obtenu les paramètres ab initio de la maille du béryllium, et en utilisant la théorie des petits déplacements (small displacement) qui étudie la vibration du réseau, il est possible de déterminer la courbe de dispersion du phonon du béryllium ainsi que quelques paramètres thermodynamiques. Dans notre cas seul les valeurs que procure le code « PHON » sont calculés.

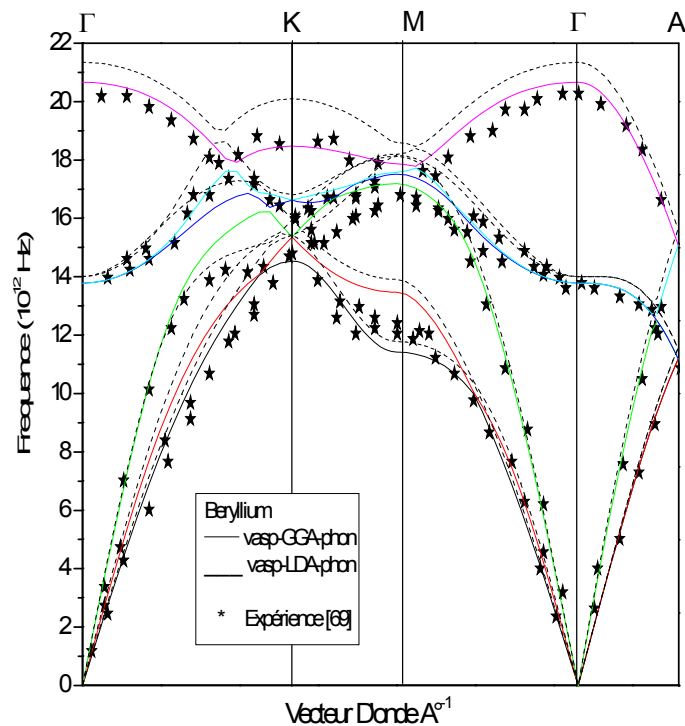


Figure 3.6. Relation de dispersion des phonons pour le Béryllium cas

PAW-LDA + PAW-GGA Pour SuperCellule = 3x3x3

(Comparaison avec les résultats expérimentaux [69])

La figure 3.6 montre la relation de dispersion du béryllium basé sur un calcul ab initio (VASP+PHON) comparé à des données expérimentales générées par la méthode de la diffusion neutronique [70]. Six modes de vibration apparaissent dans la courbe comme attendu pour une maille de béryllium qui contient deux atomes (3

branches par atome) sont à remarquer.

Les trois branches inférieures commençant par gamma sont connues comme mode acoustique, les trois autres supérieures sont les modes optiques.

D'après les résultats de la figure ci-dessus, il est à remarquer que les calculs avec le code VASP utilisant la fonctionnelle GGA donne de meilleurs résultats.

3.1.6 CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DU BERYLLIUM

Les résultats des paramètres thermodynamiques sont fournis par le code PHON via les expressions décrites au chapitre I-2.

Tableau 3.3 Paramètres thermodynamiques du béryllium

	Energie de point zéro eV/cell	T = 300°K				
		Energie Interne E(eV/cell)	Energie libre F(eV/cell)	E libre Limite classique Fc(eV/cell)	Entropie S(kB/cell)	Capacité calorifique Cv(kB/cell)
VASP PAWLDA+phon	0.19361	0.2304	0.1774	0.1377	2.0509 = 8.5 J/Kmol	3.6601 = 1688 J / °K.Kg
VASP PAWGGA+phon	0.18622	0.2253	0.1686	0.1317	2.1915 = 9.1 J/Kmol	3.7873 = 1747 J / °K.Kg
Valeur experimental [71,72]	-	-	-	-	9.5 J/Kmol	1825 J/ KKg =16.4j/kmol

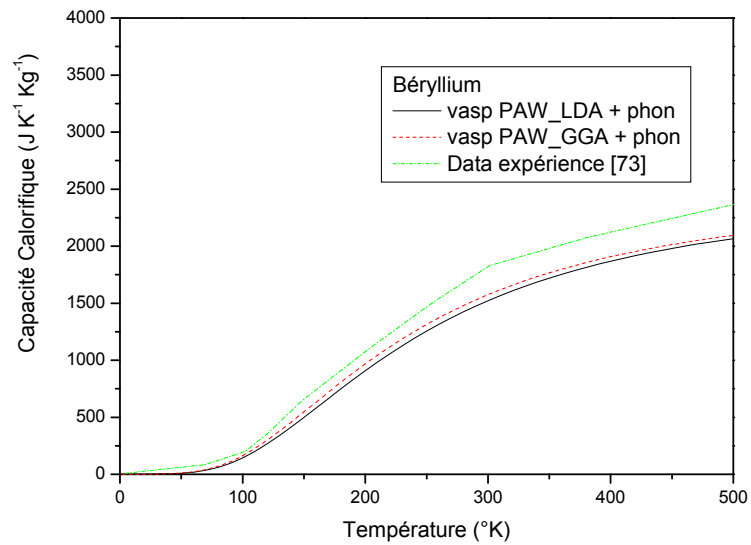


Figure 3.7 Evolution de la capacité calorifique du béryllium en fonction de la température

Nous remarquons la bonne concordance des résultats pour les paramètres de calcul choisie ($T = 20^{\circ}\text{C}$), cependant et à travers la figure 3.7, nous remarquons l'écart qui augmente en fonction de la température entre les résultats théoriques et pratiques (les paramètres de calcul ont tous été calculé sur la base de la température de 20°).

3.2 LE BISMUTH

Le bismuth possède une structure rhomboédrique, pour calculer ces paramètres d'optimisation « bulk », il est possible de faire ce calcul en considérant une structure hexagonale avec 6 atomes voir chapitre II.1

3.2.1 OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE COUPURE DU BISMUTH

La convergence de l'énergie de coupure pour le bismuth a été étudiée en utilisant tous les pseudo potentiel disponibles dans VASP, nous l'avons étudié pour la super cellule de 1x1x1 avec comme paramètres de la maille hexagonale équivalente : $a = 4.54$ et $c = 11.86$ (voir annexe A). L'énergie de coupure est augmenté de 50ev avec $k_{\text{point}} = 11 \times 11 \times 5$. Le paramètre de convergence du champ d'auto cohérence (SCF) de l'équation de Kohn Sham est pris égal à $1E-6$. La précision des calcul est prise « High » Supérieur.

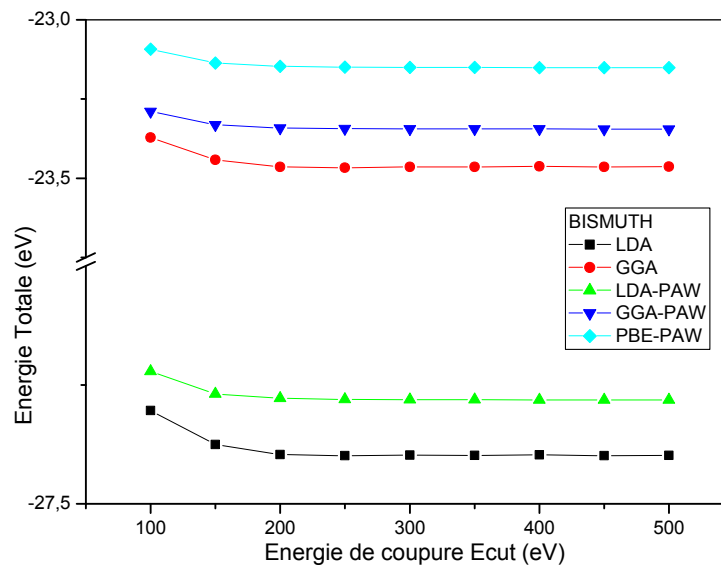


Figure 3.8. Optimisation de l'énergie de coupure pour le Bismuth (Système hexagonal)

La figure 3.8 montre la courbe de l'énergie totale du bismuth en fonction de l'énergie de coupure, il est à remarquer qu'à partir de l'énergie $E_{cut} = 200$ eV l'énergie totale commence à converger pour tous les pseudo potentiel utilisés.

Pour plus de précision de nos calculs, nous prenons la valeur de $E_{cut} = 300$ eV.

3.2.2 OPTIMISATION DE LA GRILLE DE POINT K (K-POINT) DU BISMUTH

L'étude de l'influence du nombre de points k sur la valeur de l'énergie totale a été étudiée pour le bismuth à l'équilibre pour les mêmes conditions d'auto cohérence « SCF » que précédemment et pour l'énergie de coupure de convergence égale à 300 eV.

Les différentes grilles k-point objet de notre étude sont résumées dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 Grille de point k pour le bismuth

Numéro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Grille de point kpoint	5 5 1	7 7 3	9 9 3	11 11 3	11 11 5	13 13 3	13 13 5	15 15 3	15 15 5	17 17 3	17 17 5	17 17 7	19 19 3	19 19 5
Kx, ky, kz														

Le paramètre c de la maille hexagonale du bismuth est très grand par rapport au paramètre de la base a, ce qui explique le faible maillage selon cette direction dans le réseau réciproque.

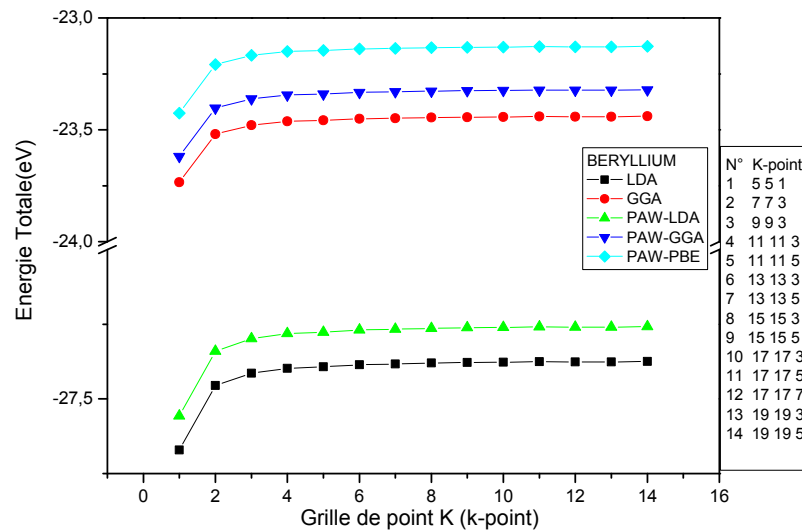


Figure 3.9. Optimisation de la grille de points k (k-point) pour le Bismuth
(Système hexagonal)

Les résultats de l'optimisation de la convergence des points k sont montrés dans la figure 3.9, nous remarquons bien qu'à partir de la deuxième valeur (k-point = 7 7 3) l'énergie totale commence à converger pour devenir presque constante à partir de la sixième valeur (k-point = 11 11 7). Pour plus de précision pour les calculs nous prenons la valeur optimale de k-point = 19 19 5.

3.2.3 CALCUL DES PARAMETRES DE MAILLE DU BISMUTH (« BULK CALCULATION »)

En utilisant les paramètres d'optimisation de l'énergie de coupure et de la grille des points k et en conservant les mêmes paramètres SCF que précédemment, la structure du bismuth a été optimisée en appliquant la méthode de variation de deux paramètres c/a et le volume. Aussi les grandeurs élastiques et énergétiques ont été calculées en appliquant la méthodologie décrite dans le chapitre II-2. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Propriétés physiques calculés pour le Bismuth (hexagonal)

Référence	Paramètre de maille		Coeff (GPa) incompressibilité	Energie de cohésion
	a (Å°)	C (Å°)		
Notre calcul (LDA)	4.493330	11.793977	48.5488	-3.529903
Notre calcul GGA	4.584049	12.244526	40.3168	-2.634313
Notre calcul (LDA-PAW)	4.509612	11.776467	48.8362	-3.533818
Notre calcul GGA-PAW	4.583658	12.295151	40.6707	-2.64358
Notre calcul PBE-PAW	4.581256	12.317396	40.0988	-2.542567
Expérience	4.547 ^[74]	11,862 ^[74]	31.5 ^[50]	-2.18 ^[50]
LDA-PAW Abinit ^[75]	-	-	53.91	-

Les valeurs des paramètres de structure du bismuth sont relativement concordante aux valeurs théoriques réalisées avec les méthodes ab initio toutefois ses valeurs diffèrent relativement des paramètres expérimentales.

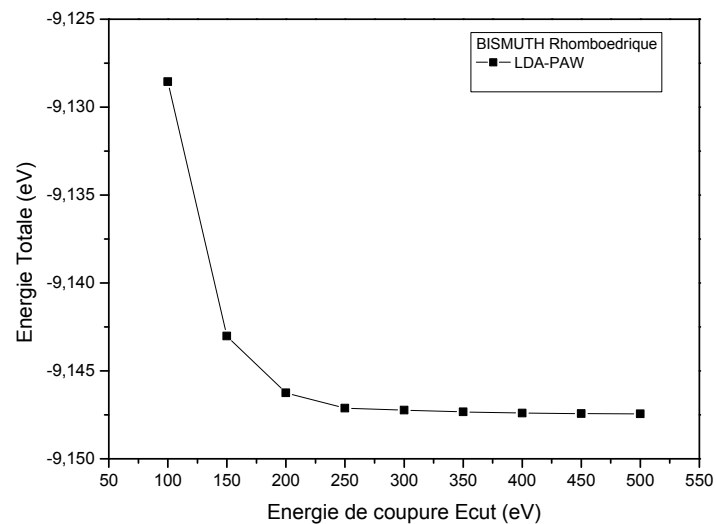
Certains travaux [76] ont pris en considération dans leurs calculs les deux aspects du bismuth : le caractère semi métallique et le couplage spin orbite relativement haut du bismuth.

Pour déterminer la courbe de dispersion du bismuth, Nous recalculons les paramètres de la maille rhomboédrique élémentaire. En appliquant l'équivalence maille rhomboédrique maille hexagonal (voir annexe A) nous déduisons les valeurs de la maille rhomboédrique optimale pour chacun des pseudo-Potentiels utilisé, de plus nous recalculons l'énergie de cohésion de l'électron dans cette maille et comme attendu elle est la même aux erreurs de calculs près comparé aux résultats du tableau 3.5.

Tableau 3.6 Propriétés physiques calculés pour le Bismuth (Rhomboédrique équivalent)

Référence	Paramètre de maille		Energie de cohésion
	a (Å)	α (Å)	
Notre calcul (LDA)	4.710130	56.97	-3.540595
Notre calcul GGA	4.864485	56.22	-2.631767
Notre calcul (LDA-PAW)	4.710449	57.19	-3.547093
Notre calcul GGA-PAW	4.878530	56.03	-2.641781
Notre calcul PBE-PAW	4.884009	55.939536	-2.539879
Expérience	4.746 ^[74]	57.24 ^[74]	-2.18 ^[50]
LDA-PAW Abinit ^[75]	4.621	58.141	-

Les courbes ci-dessous montrent les nouveaux paramètres de calcul de l'énergie de coupure ainsi que la grille de point k appliqué à la maille rhomboédrique.

**Figure 3.10.** Optimisation de l'énergie de coupure pour le Bismuth (Système rhomboédrique)

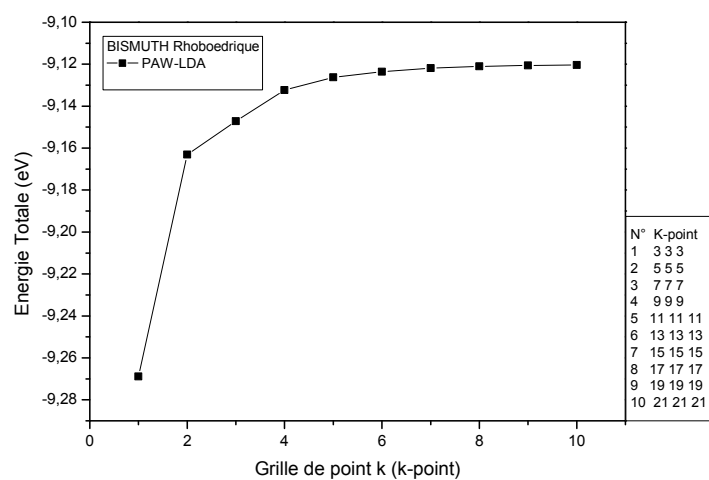


Figure 3.11. Optimisation de la grille de points k (k-point) pour le Bismuth (Système rhomboédrique)

3.2.4 DISPERSION DU PHONON DANS LE BISMUTH

Nous présentons dans figure 3.12 la courbe de dispersion du phonon dans le bismuth le long de l'axe trigonal (voir chapitre II1), l'expérimentation numérique a été réalisée pour une super cellule de 2x2x2 pour les fonctionnelles LDA et GGA.

Nous remarquons bien la concordance des résultats théoriques et pratiques ; les calculs utilisant la fonctionnelle GGA donnent de meilleurs résultats surtout en ce qui concerne les vibrations optiques.

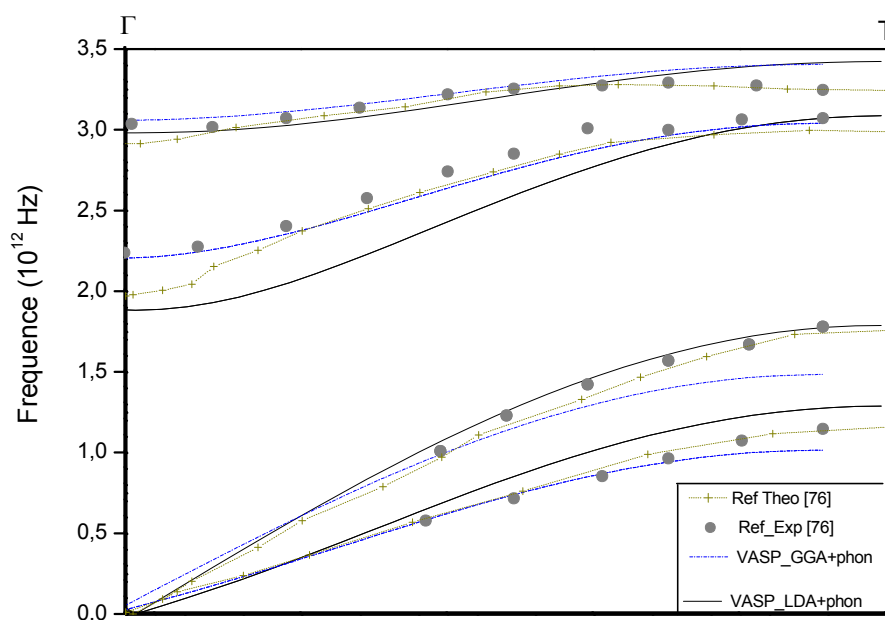


Figure 3.12 Relation de dispersion des phonons pour le Bismuth, SuperCellule =222

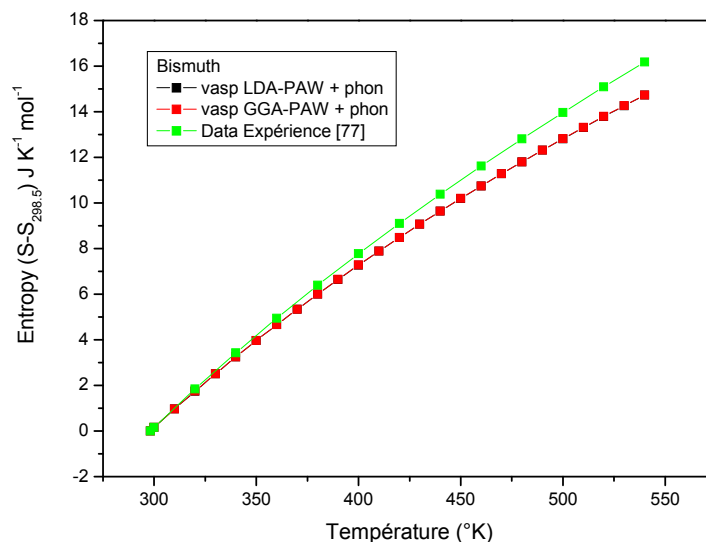
3.2.5 CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DU BISMUTH

Le tableau 3.7 résume quelques paramètres thermodynamiques du bismuth calculés à partir de la théorie du phonon (code PHON), il est à remarquer que les valeurs coïncident avec les résultats expérimentaux, les écarts maximaux ne dépassent pas en moyenne les cinq pourcents (5%).

Tableau 3.7. Paramètre thermodynamique du bismuth

	Energie de point zéro eV/cell	T = 300°K				
		Energie Interne E(eV/cell)	Energie libre F(eV/cell)	E libre Limite classique Fc(eV/cell)	Entropie S(kB/cell)	Capacité calorifique Cv(kB/cell)
VASP PAWLDA+phon	0.02547	0.1567	-0.1869	-0.1877	13.29 55.26J/Kmol	5.9378 118.1 J / °K.Kg
VASP PAWGGA+phon	0.02444	0.1566	-0.1971	-0.1979	13.68 56.8J/Kmol	5.941 118.16 J / °K.Kg
Valeur experimental [50]	-	-	-	-	#56.7j/Kmol	# 122 J / °K.Kg #25.52j/kmol

Si Nous traçons l'évolution de ces paramètres en fonction de la température notamment le cas de l'entropie et de la chaleur spécifique, nous remarquons facilement que l'écart grandit lorsque la température s'éloigne de la valeur nominale, (voir les figure 3.14 et 3.15).

**Figure 3.14 :** Evolution de l'entropie du bismuth en fonction de la température

Ce dernier est de moins de 5% d'erreurs à la température nominale et arrive dans les 10% vers la température de fusion du bismuth (550 °K) pour l'entropie, alors que pour la chaleur Spécifique, il commence dans les alentours de 10% à $T = 300^{\circ}\text{K}$ jusqu'à 15% d'erreur pour $T = 550^{\circ}\text{K}$. La méthode numérique de résolution des équations peut influencer ces résultats (différences finies), [77, 78, 79]

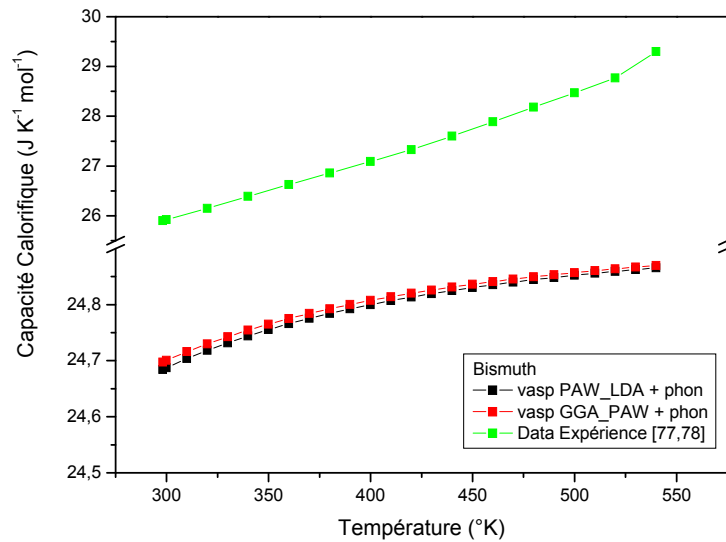


Figure 3.15 : Evolution de la capacité calorifique du bismuth en fonction de la température

CONCLUSION

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et thermiques du béryllium et du bismuth. Ces matériaux étant utilisés dans l'industrie nucléaire notamment, pour leurs propriétés spécifiques de filtration des radiations (neutrons et gamma) issues du cœur des réacteurs nucléaires.

Nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude de la structure cristalline du béryllium et du bismuth. Pour cela nous avons utilisé le code VASP qui permet de simuler un cristal périodique. L'analyse des modes de vibrations a été effectuée avec le code PHON qui est basé sur la théorie des petits déplacements.

Pour faciliter l'adaptation des données et l'analyse des résultats issus de ces deux codes, nous avons élaboré un logiciel de traitement des données, nous lui avons implémenté des routines pour le calcul de divers autres paramètres physiques. Nous lui avons introduit un logiciel de visualisation directe des structures cristallines et de traitement graphiques des principaux résultats.

Les principaux résultats obtenus dans cette thèse relatifs à l'étude structurale, comme les paramètres de maille et l'énergie de cohésion, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Et ils ne diffèrent pas en général des autres résultats théoriques basés sur les méthodes *ab initio*. Toutefois, le décalage prédit dans la littérature entre les résultats de calcul de la DFT obtenues lors de l'utilisation de la fonctionnelle d'échange corrélation LDA ou GGA est bien confirmé par nos résultats (entre autres, la fonctionnelle LDA a tendance à surestimer les énergies de cohésion par rapport à celle de la GGA).

L'utilisation de pseudo-potentiels PAW affine les résultats à cause du potentiel ionique simulé qui est plus précis que celui conçu dans l'ultra soft de Vanderbilt.

Tous les paramètres de mailles calculés avec les différents types de fonctionnelles sont conformes aux résultats expérimentaux (moins de 5% d'erreur au maximum) pour le béryllium ainsi que le bismuth.

Les valeurs des énergies de cohésion pour les deux éléments étudiés sont très satisfaisantes, les valeurs issues des fonctionnelles PAW GGA et PBE GGA sont plus proches des valeurs expérimentales avec une erreur de l'ordre de 10% pour le béryllium ou le bismuth.

Le module d'incompressibilité « bulk modulus » du béryllium est en bon accord avec les valeurs expérimentales ou théoriques (moins de 10% d'erreur par rapport à la valeur expérimentale pour le cas de la fonctionnelle PAW GGA). Cependant pour le bismuth, les résultats sont concordants avec les valeurs théoriques trouvées dans la littérature (même ordre de grandeurs en utilisant la fonctionnelle LDA-PAW). Il est à remarquer que' en utilisant l'approximation GGA une amélioration des résultats est observée (supérieur à 20% d'erreur). Le caractère semi métallique ou le couplage spin orbite relativement haut du bismuth peuvent jouer un rôle pour une amélioration de ces résultats.

L'analyse des modes de vibration théorique, nous a permis de tracer les courbes de dispersion du phonon suivant les directions de haute symétrie dans le béryllium et le bismuth. Les résultats sont en général acceptables en les comparants aux valeurs expérimentales, néanmoins les résultats des spectres déduits des calculs DFT avec une fonctionnelle GGA s'avèrent plus concluants.

En ce qui concerne les paramètres thermodynamiques, nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience pour les grandeurs calculées pour la donnée de référence (température hypothèse 300°K), cependant l'écart par rapport aux résultats expérimentaux commence à s'accroître en s'éloignant de cette température.

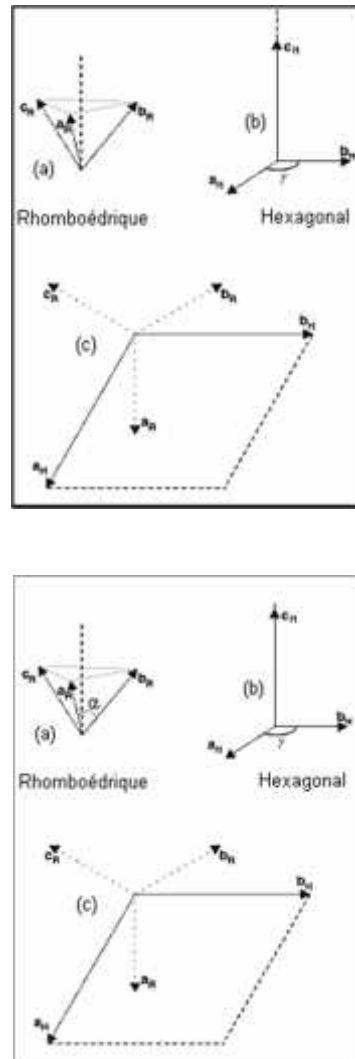
Ce travail nous a permis de nous familiariser avec un grand nombre de techniques ab-initio et vibrationnelles à travers lesquelles nous avons pu étudier les propriétés structurales et thermiques de deux éléments utiles pour les calculs de conception dans les différentes filières de la technologie nucléaire. La suite logique de ce travail est le calcul des sections efficaces de ces matériaux en utilisant les courbes de dispersion du phonon. Ce processus de calcul sera implémenté dans le logiciel man_vasp. Ce qui nous permettra de disposer d'une chaîne de calcul ab initio complète pour la détermination des sections efficaces neutroniques de tous les matériaux.

ANNEXES

ANNEXE A

EQUIVALENCE ENTRE LES SYSTEMES RHOMBOEDRIQUE ET HEXAGONAL

Les cristaux décrits en structure rhomboédrique sont souvent et par commodité étudiée en système hexagonal équivalent [7,35']. Dans ce cas, L'axe « c » du système hexagonal est parallèle à la diagonale principale de la structure hexagonale (figure A1-1).



FigureA1-1. Axes des systèmes rhomboédrique et hexagonal

La relation entre les deux bases d'axe des deux systèmes est donnée par

$$a_R = \frac{2}{3}a_H + \frac{1}{3}b_H + \frac{1}{3}c_H$$

$$b_R = -\frac{1}{3}a_H + \frac{1}{3}b_H + \frac{1}{3}c_H$$

$$c_R = -\frac{1}{3}a_H - \frac{2}{3}b_H + \frac{1}{3}c_H$$

$$a_H = a_R - b_R$$

$$b_H = b_R - c_R$$

$$c_H = a_R + b_R + c_R$$

Où, les indices R et H indique respectivement Rhomboédrique et Hexagonal, il est à noter que les opérations sont des additions et/ou des soustractions vectorielles.

Les relations arithmétiques entre la longueur des axes sont données par :

$$\begin{cases} a_H = 2a_R \sin \frac{\alpha}{2} \\ c_H = a_R \sqrt{3 + 6 \cos \alpha} \\ \begin{cases} a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3c_H^2 + c_H^2} \\ \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3a_H}{2\sqrt{3a_H^2 + c_H^2}} \end{cases} \end{cases}$$

De même, les indices R et H indique respectivement Rhomboédrique et Hexagonal, alpha l'angle du rhomboèdre



Figure A1 : Passage Hexagonal – Rhomboédrique dans man_vasp

La figure A1 montre l'adaptation des calculs ci dessus dans MAN_VASP ; où par un simple clic le passage des coordonnées hexagonale vers le rhomboédrique est fait et vis versa.

ANNEXE B

MAN_VASP

INTRODUCTION

Dans ce qui suit nous présentons l'environnement de MAN_VASP qui est un logiciel pour la préparation l'analyse des résultats issus des codes vasp et phon. L'exécution de ces deux codes se fait directement à partir de fenêtres dans MAN_VASP qui peut aussi faire appel à d'autres logiciels pour l'analyse ou la préparation des systèmes en étude.

ENVIRONNEMENT DE MAN_VASP

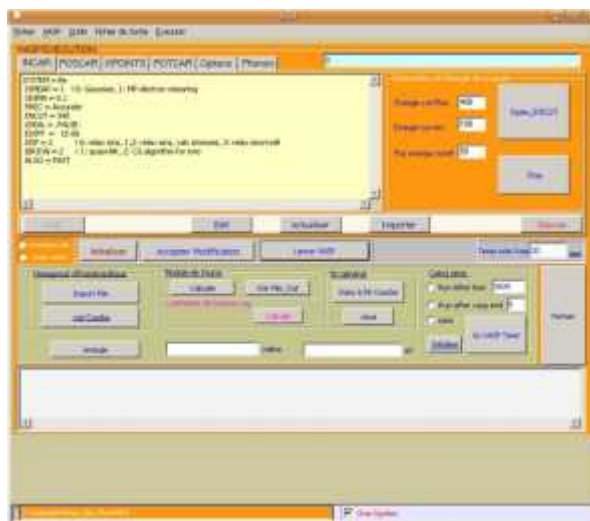


Figure B1 : Environnement Principal de man_vasp

La Figure A1 montre l'environnement principal de man_vasp, il est à remarquer que les fichiers d'entrée de VASP à savoir « INCAR, POSCAR, KPOINTS et POTCAR » sont facilement accessibles à partir des sous fenêtres de cet espace. Tout fichier data peut être édité de nouveau, actualiser s'il existe dans le répertoire de travail (voir figure B1) ou importer à partir d'un répertoire quelconque.

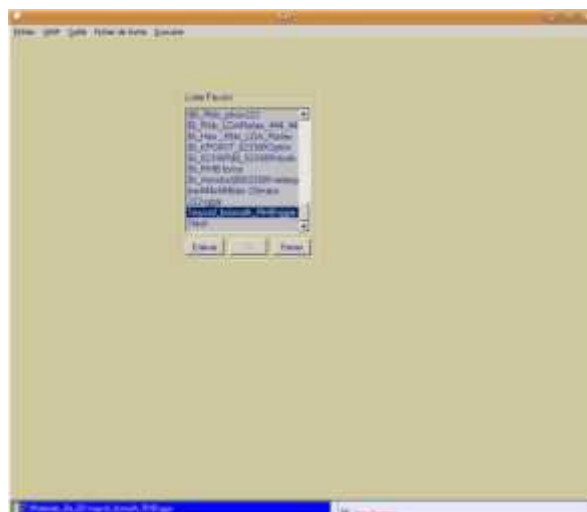


Figure B2 : commande FAVORI

Cette commande permet à l'utilisateur de choisir un répertoire de travail pour chaque type d'étude et d'en faire appel directement à partir de MAN_VASP (voir figure B2).

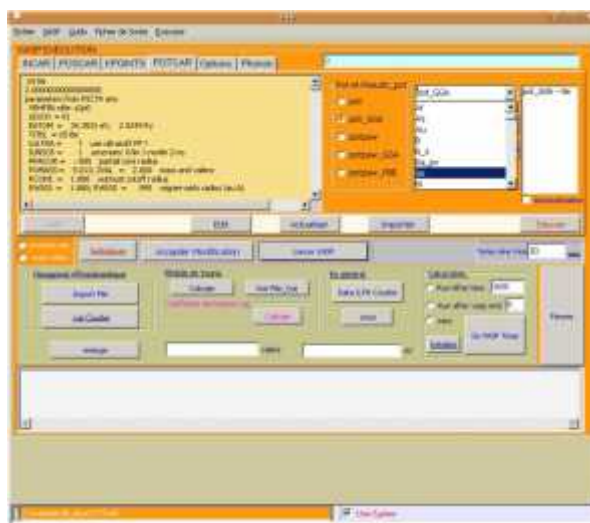


Figure A3 : Préparation du Fichier POTCAR

POTCAR est le fichier qui fait la spécificité du logiciel VASP car il fait appel aux pseudopotentiels des éléments que le code VASP possède dans une bibliothèque particulière. Le logiciel MAN_VASP permet de faciliter l'acquisition de ces données directement par simple clic ; en plus MAN_VASP traite les opérations de concaténations des éléments d'un matériau composé sans affaire à entrer dans les différents fichiers de la bibliothèque

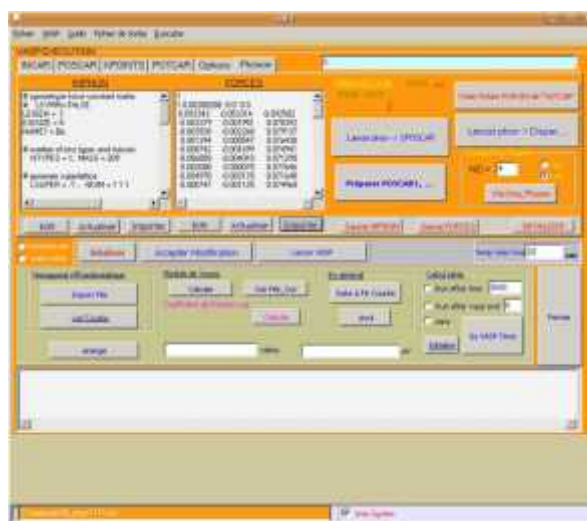


Figure B4 : Fichier POTCAR

Les fichiers d'entrée du code PHON sont directement accessibles à partir de la sous fenêtre phon.

A partir de man_vasp, du fichier INPHON et POSCAR le fichier d'entrée FORCES est préparé en utilisant les code PHON (commande LSUPER) et VASP (en utilisant SPOSCAR et fichiers DISP de PHON). Tous ce travail est facilité par MAN_VASP par de simple commande (voir à gauche de le figure B4).

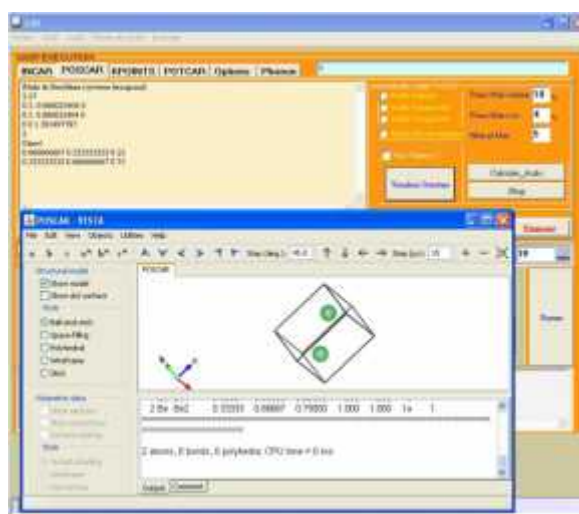


Figure B5 : MAN_VASP avec vesta

MAN_VASP peut faire appel à des logiciels pour le graphisme des structures (vesta voir figure B5) ou pour le traitement des résultats telque p4vasp...

PROCEDURE DE CALCUL

CALCUL D'OPTIMISATION DES PARAMETRES DE MAILLE

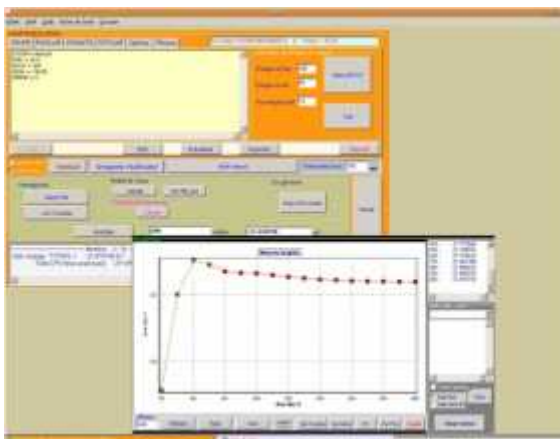


FIGURE B6 : Optimisation de Ecut

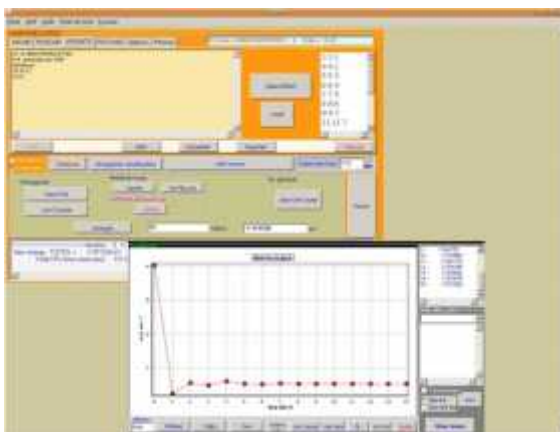


FIGURE B6' : Optimisation de Kpoint

L'optimisation de l'énergie de coupure et de kpoint sont des paramètres indispensables à tout calcul ab initio utilisant VASP, MAN_VASP permet de générer les fichiers d'entrée de INCAR ou de KPOINTS et de lancer VASP automatiquement ; en plus les résultats sont visionnés directement comme l'illustre les figure B6 et B6'.

CALCUL DE PARAMETRES DE MAILLES

La détermination des paramètres de mailles est la première étape de calcul dans VASP ; chaque type de maille possède une méthodologie particulière.

MAN_VASP peut traiter jusqu'à présent quatre types de mailles à savoir les mailles, cubiques, hexagonales, rhomboédriques et trigonales. Les routines de calculs de ces mailles ont été programmées et introduites dans MAN_VASP permettant ainsi de choisir le type de maille et de faire le calcul directement. (Voir figure B7).

Dans ce qui suit nous montrons la méthodologie de calcul des paramètres d'une maille hexagonale.

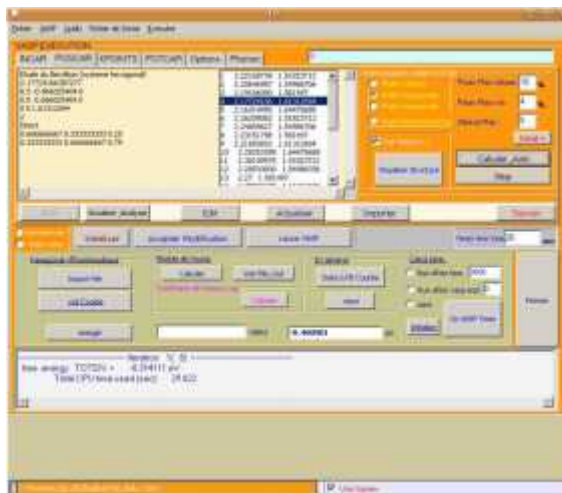
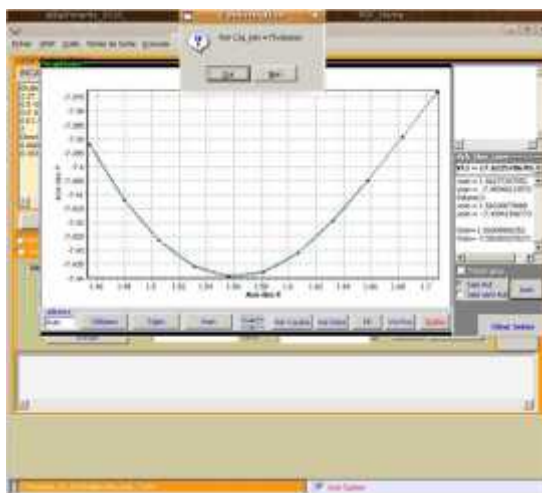
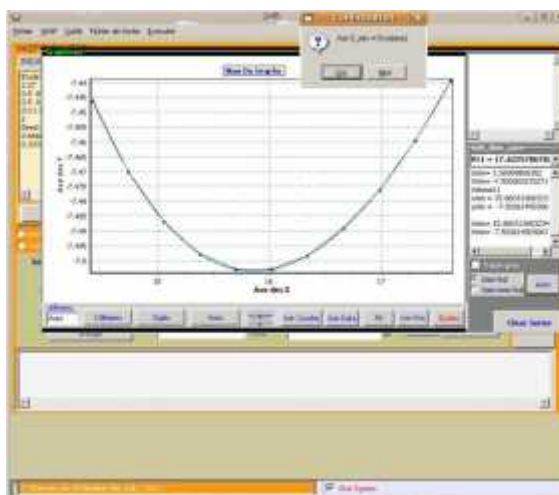


FIGURE B7 : Calcul des paramètres de la maille hexagonale

La première étape consiste à introduire les data relatifs au problème en question (INCAR, POSCAR ...).

Dans la sous fenêtre POSCAR, il faut choisir le type de maille (hexagonale dans notre cas), le nombre maximale de discrétisation du volume et du paramètre c/a , ainsi que leurs pourcentages de variations respectif.

La commande Calculer_Auto lance VASP automatiquement pour chaque fichier POSCAR comme le montre la figure B7.

FIGURE B8 : Calcul des paramètres $E=f(c/a)$ FIGURE B8': Calcul des paramètres $E=f(\text{volume})$

Lorsque les calculs sont terminés en cliquant sur la commande voir_Courbe, et en suivant les différentes commandes des résultats sont données automatiquement (voir les figures B8 et B8')

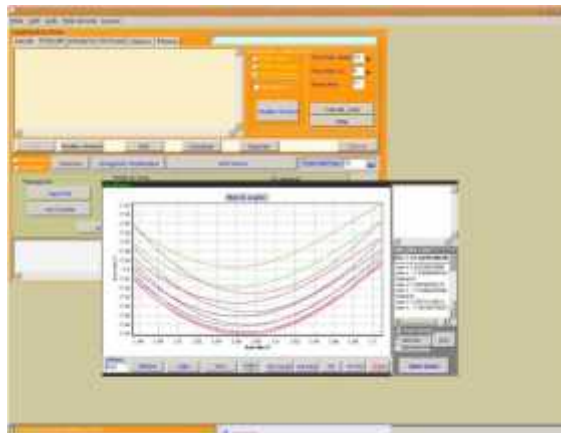


FIGURE B8 : Résumé de tous les paramètres

Un résumé des calculs précédents peut être donné par man_vasp, ceci est possible pour n'importe quel donné vu que MAN_VASP les stockent dans des répertoires bien définis (voir figure B8”).

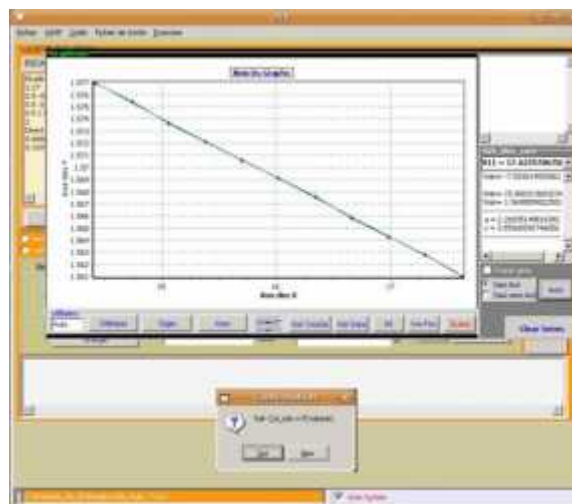


FIGURE B9 : Calcul des paramètres de maille

En fin de calcul des différentes variations, les résultats des paramètres de maille optimaux sont donnés directement par MAN_VASP comme le montre la figure B9.

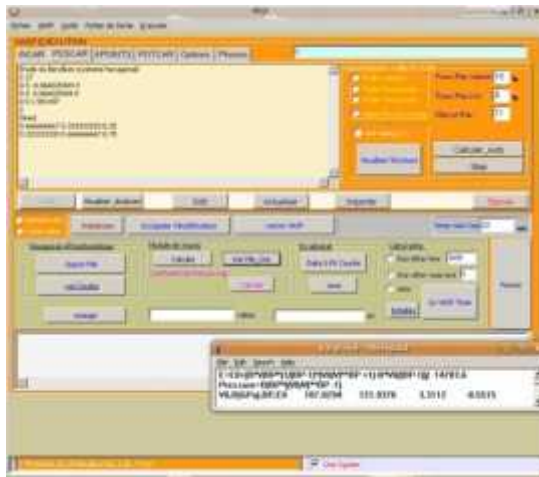


Figure B10 : Calcul de modules d'élasticité

Dans ce cas et en cliquant sur la commande calculer module de Young des données relatives à l'élasticité sont procurés (voir figure B10)

CALCUL DU SPECTRE PHONONIQUE

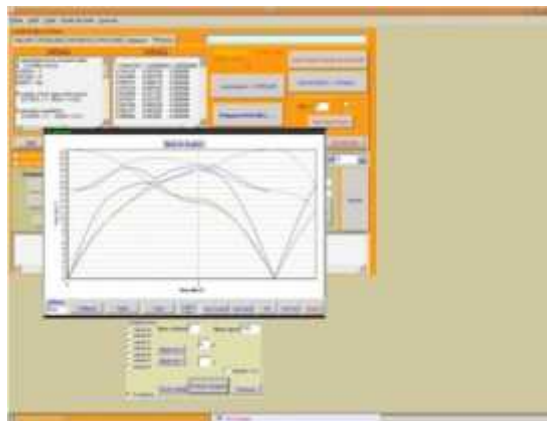


Figure B11 : l'option phonon

Toutes les données peuvent être préparées en utilisant man_vasp, et en appuyant sur la commande PHON le résultat du spectre du phonon est visualisé directement à partir de MAN_VASP comme le montre la figure B11.

NB: L'aide que procure le logiciel MAN_VASP est d'un grand intérêt, vu que la facilité d'utilisation qu'il procure permet au scientifique d'axer tous ses efforts vers l'aspect physique du problème, ainsi plusieurs simulations peuvent être testées pour trouver les meilleurs résultats : d'où l'expérimentation numérique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. HOFFMANN, J. CHEM. Phys., 39 1397 (1963) ; (b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 36 2179, 3489 (1962)
- [2] Y. JEAN, F. VOLATRON, « Structures électroniques des molécules 2. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel » 3e édition, Dunod, Paris, 2003. Chap. 14.
- [3] P.A.M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. (Londres), 123, 714 (1929)
- [4] American Mineralogist Crystal Structure Database; <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS>
- [5] CALLAWAY J, MARCH NH, Solid.State. Phys, 38 135 (1989)
- [6] M. BORN, J.R. OPENHEIMER, ann. Physic, 84 . 457, 1927
- [7] RICHARD J. D. TILLEY ; Understanding Solids The Science of Materials John Wiley & Sons Lt, 2004
- [8] N.W ASHCROFT, N.D MERMIN; Solid State Physics; International edition,1976
- [9] D. R. HARTREE, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89–110, 1928.
- [10] D.R. HARTREE, The Calculation of Atomic Structures. John Wilez and Sons, 1957.
- [11] J.L. SHAM , W.KOHN .Phys. Rev.145.561 (1966)
- [12] HOHENBERG P, KOHN W, Phys. Rev, 136, B864 (1964)
- [13] R.G. PARR, R.A. DONNELLY, M. LEVY, W.E. PALKE, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 381
- [14] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, 1989, Oxford university press New-York
- [15] C. O. ALMBLADH ET A. C. PEDROZA, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [16] R. M. MARTIN. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge, University, Press, 2004.
- [17] P. PERDEW AND A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

-
- [18] CARL TRINDLE, DONALD SHILLADY; Electronic Structure Modeling: Connections between Theory and software; CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, New York, 2008
- [19] H.J. MONKHORST, J.D. PACK, phys Rev. B13, 5188 (1976).
- [20] H.J. MONKHORST, J.D. PACK, phys Rev. B18, 5897 (1978).
- [21] KRESSE G, HAFNER J, Phys. Rev. B, 49, 14251(1994)
- [22] KRESSE G, FURTHMULLER J, Comput.Mater.Sc, 6, 15 (1996)
- [23] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [24] Y. QUERE, Physique des matériaux, Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- [25] D. J. CHADI, AND M. L. COHEN, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973).
- [26] W.A. HARRISSON : Pseudopotentials in the Theory of Metals. Benjamin, 1966.
- [27] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER ET C. CHIANG : Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters, 43(20), 1979.
- [28] N. TROULLIER ET J. MARTINS : Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physical Review B, 43(3), 1991.
- [29] E. ANTONCIK : Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 10:314, 1959.
- [30] J.C. PHILLIPS ET L. KLEINMAN : New method for calculating wave functions in crystals and molecules. Physical Review, 116(2), 1959.
- [31] W.A. HARRISSON : Pseudopotentials in the Theory of Metals. Benjamin, 1966.
- [32] D VANDERBILT, Physical Review B, 41, 7892 (1990)
- [33] P. E. BLÖCH, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [34] H. HELLMANN, Einführung in die Quantumchemie, Deuticke, Leipzig (1937).
- [35] R. P. FEYNMAN, Forces in molecules, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [36] BARONI S., DE GIRONCOLI S., DAL CORSO A. AND GIANNOZZI P. Rev. Mod. Phys., 73, 515 (2001).

-
- [37] G. KRESSE & J. FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B, vol. 54, p. 11169_11186, 1996.
- [38] PHILIPPE GHOSEZ & JEAN-YVES RATY : Physique des Matériaux Notes provisoires ; Université de Liège ; Belgique ; Année Académique 2007-2008
- [39] B. LÜTHI Physical Acoustics in the Solid State; Springe; 2007
- [40] H. MONIG, & al; Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations. physRevB.72.085410
- [41] P. GIANNOZZI, S. DE GIRONCOLI, P. PAVONE ET S. BARONI : Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. Physical Review B, 43(9), 1991.
- [42] ADAM SHAI ; The small displacement method for phonon calculations Theory and practice ; MAE 715 ; 2008
- [43] A. I. HAWARI, I. I. AL-QASIR, V. H. GILLETTE, B. W. WEHRING, T. ZHOU, Ab Initio Generation of Thermal Neutron Scattering Cross Sections, PHYSOR 2004, Chicago, Illinois, April 25-29, 2004
- [44] PHON (version1.23) ; A program to calculate phonons using the small displacement method; URL of Program: <http://chianti.geol.ucl.ac.uk/~dario>
- [45] DARIO ALFÈ : Tutorial on calculating phonons: comparing the linear response and the small displacement methods; University College London, Gower Street, WC1E 6BT, London, UK; July 9, 2007
- [46] DARIO ALFÈ : A program to calculate phonons using the small displacement method; scienceDirect, Elsevier
- [47] K. MOMMA AND F. IZUMI, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis." J. Appl. Crystallogr., 41:653-658, 2008.
- [48] K. MOMMA AND F. IZUMI, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. ver 2.1.4;copyright 2006-2010
- [49] BORLAND Delphi ; Entreprise version5.0 (Construction 5.62) Copyright 1983, 1999 Inprise Corporation
- [50] CHARLES KITTEL ; Introduction to solid states physics; John Wiley & Sons Ltd; 8th edition 2005
- [51] C.E. MORTIMER, Chemie – Das Basiswissen der Chemie, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, 5. Auflage, 1987

-
- [52] P. DE MARCILLAC, N. CORON, G. DAMBIER, J. LEBLANC, J.-P. MOALIC, Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth, *Nature* 422 (2003) 876
- [53] R.I. SHARP and E. WARMING; The lattice dynamics of antimony; *J. Phys. F: metal phys.*, 1971 vol.1
- [54] PH. HOFMANN; The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties ; *Progress in Surface Science* 81 (2006) 191–245.
- [55] T.W. CORNELIUS & M.E. TOIMIL-MOLARES; Finite- and Quantum-size Effects of Bismuth Nanowires
- [56] X. GONZE AND J.-P. MICHENAUD; First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties; *Phys. Rev. B* 41, 11827–11836(1990)
- [57] D. SCHIFERL , CS. BARRETT, *Journal of applied crystallography*; volume ; page 30-36; 1969
- [58] M.H. COHEN Energy bands in bismuth structure, I. A nonellipsoidal model for electrons in Bi, *Phys. Rev.*, 121, 2, 387-395 (1961)
- [59] STUART GOLIN. Band structure of bismuth: Pseudopotential approach. *Phys. Rev.*, 166(3):643_651, Feb 1968.
- [60] DAVID S. SHOLL, JANICE A. STECKEL: *Density Functional Theory; A Practical Introduction*, Wiley Publication, USA, 2009
- [61] F. BIRCH, *J. GEOPHYS. Res.* 57, 227 (1952).
- [62] Koushik Biswas, M.S. PHD Thesis ; Theoretical Investigation of Type II Clathrate Materials; Texas Tech University ; 2007
- [63] Y. O. CIFTCI, K. COLAKOGLU, E. DELIGOZ, HOZISIK. A first principles studies NdP; Gazi and Aksaray University, Turkey.
- [64] E WACHOWICZ AND A KIEJNA ; Bulk and surface properties of hexagonal-close-packed Be and Mg; 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* 13 10767
- [65] M.Y. CHOU, PUI K. LAM & MARVIN L. COHEN; Ab Initio Calculation Of The Static Structural Properties of beryllium; *Solid State Communications*, Vol. 42, No. 12, pp. 861-863, 1982.
- [66] CHOU M Y, LAM P K & COHEN M L ; 1983 *Phys. Rev. B* 28 4179

-
- [67] PARI G, KUMAR V, MOOKERJEE A AND BHATTACHARYA A K 1999 J. Phys.: Condens. Matter 11 4291
- [68] HOLZWARTH N A W AND ZENG Y 1995 Phys. Rev. B 51 13653
- [69] SVEN P. RUDIN, M. D. JONES, AND J. D. JOHNSON ; Density Functional Theory Calculations on EOS and Phase Stability of Beryllium; Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, June 27 – July 1, Karlsruhe/Germany 2005
- [70] AYMAN I. HAWARI ; Final Project Report; Development and validation of Temperature Dependent Thermal Neutron Scattering Laws for Applications and Safety Implications in Generation IV Reactor Designs, North Carolina state University, 2008
- [71] http://www.allmeasures.com/formulae/static/formulae/specific_heat_capacity_300K/99.htm
- [72] Standards thermodynamic properties of chemical substances; CRC Press LLC; 2000
- [73] S.I. ABU-EISSAH & al; A new correlation for the specific heat of metals, metal oxides and metal fluorides as a function of temperature; Latin American Applied Research; 34:257-265;2004
- [74] GONZE, X., MICHENAUD, J.-P., AND VIGNERON, J.-P. Ab initio calculations of bismuth properties, including spin-orbit coupling. Physica Scripta 37 (1988), 785–789.
- [75] PAW dataset for Abinit ; <http://www.abinit.org>
- [76] L. E. DÍAZ-SÁNCHEZ, A. H. ROMERO AND X. GONZE: Phonon band structure and interatomic force constants for bismuth: Crucial role of spin-orbit interaction, PHYSICAL REVIEW B 76, 104302 _2007
- [77] FREDERIK GRØNVOLD; Heat Capacity And Thermodynamic Properties Of Bismuth In The Range 300 To 950 K. Fusion Characteristics; Acta Chemical Scandinavica A 29(1975) 945—955
- [78] H. MÖNIG, & al ; Structure Of The (111) Surface Of Bismuth: LEED Analysis And First-Principles Calculations; PHYSICAL REVIEW B 72, 085410 _2005
- [79] Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data; W. Martienssen Editor 2005