

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE des Sciences

DEPARTEMENT de Physique

N° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Chebabha Fatiha

Intitulé

Propriétés Thermodynamiques de Sulfure de
Lithium via un calcul ab initio

Soutenu le 26/06/2018 devant le jury composé de:

BOUARISSA Nadir

Université .de M'sila

Président

SAIB Salima

Université .de M'sila

Rapporteur

MEZRAG Fadila

Université .de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements:

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de Physique de l'université de M'sila

*Je remercie par mon directeur de thèse encadrant madame **Saïb Salima**, professeur à l'université de M'sila pour avoir encadré efficacement. Je remercie pour ces discussions utiles et mémoire fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses.*

*Je tiens remercier madame **Mezrag Fadila** et Monsieur **Bouarissa Nadir** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il accepté de jury.*

*Je voudrais aussi remercier **Dilmi Souad** étudiante de doctorat à l'université de M'sila pour de m'avoir aidé et de m'être toujours intéressé pour moi.*

Enfin, Un grand merci à toute ma famille, mes parents, mes amis, pour leur soutien moral et financier et qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection, qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.

Dédicace

*Remercie **mon dieu** de m'a voir donné la force et tout-puissant et la capacité pour déterminer votre travail.*

Je dédie ce travail :

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et réussite, à ma mère
Aicha.*

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger **Mohammed.***

*A ma sœur Nadia, qui était ma deuxième mère et ses enfants,
Mohammed Ahmed Ishaq*

Et son mari Omar.

A mon frère Kamal, qui a servi comme mon deuxième père et ses enfants Mohammed Al-Amin, Mima, Bassma et son épouse Siham.

À mes sœurs Djamila, Sabira, Rabia Fouzia leurs enfants Abdel Rahim, Abdel Nouer, Taufique, Moataz, Mohammed, Chaimaa , Salah, Mona, Yassine , Youssouf, Nour, Ayoub et le petit poussin Elias et leurs maris Abdel Rachid, Madani, Ali, Mostafa.

A mon frère Abdel Hamid et sa fille Yasmin et sa femme Sarah.

À mon jeune frère Walid.

A tous mes amis et surtout à mon amie Alili Aicha.



Dédicace

Je dédie ce travail à

*A mon cher père et ma chère mère, qui ont été le
Soutien financier et moral pour la durée de mes études.*

A mon encadreur Saib Salima

A mes frères

A mes sœurs

A mes amis

*A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce
travail*

A tout la section physique appliquée 2017/2018.

Sommaire

| | |
|----------------------------|----|
| I.1.Introduction générale. | 01 |
|----------------------------|----|

CHAPITRE I : Généralités sur Li_2S .

| | |
|---|----|
| I.2.La Structure cristalline de Li_2S . | 04 |
| I.3.Les propriétés du Li_2S . | 06 |
| I.4.Les applications. | 06 |
| I.5.Les avantages et les inconvénients. | 07 |
| Références. | 09 |

CHAPITRE II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction. | 11 |
| II.2. Equation de Schrödinger. | 12 |
| II.2.1.Approximation de Born Oppenheimer. | 13 |
| II.2.2.L'approximation de Hartree. | 14 |
| II.2.3.Approche de Hartree-Fock. | 15 |
| II.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité. | 16 |
| II.3.1.L'approche de Thomas-Fermi. | 16 |
| II.3.2.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn. | 17 |
| II.3.3.L'approche de Kohn et Sham. | 19 |
| II.3.4.Fonctionnelle d'échange et corrélation. | 20 |
| II.4.Les approximations utilisées en DFT. | 20 |
| II.4.1.L'approximation de la Densité locale (LDA). | 20 |
| II.4.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA). | 21 |
| II.5.Résolution des équations de Kohn-Sham. | 22 |
| II.6 .La méthode de pseudo-potentiel et des ondes plans. | 23 |
| II.6.1.Introduction. | 23 |
| II.6.2.Méthode de pseudo-potentiel. | 24 |
| II.6.3.Théorème de Bloch. | 24 |
| II.6.4.Une base d'onde plane et sa troncature. | 25 |

| | |
|--|----|
| II.6.5.L'approximation du cœur gelé. | 26 |
| II.6.6.A propose de l'approximation du pseudo-potentiel. | 26 |
| II.6.7.L'approche du pseudo-potentiel. | 27 |
| II.6.8.Pseudo-potentiel à norme conservée. | 28 |
| II.6.9. Energie totale. | 29 |
| II.6.10.Echantillonnage de la zone de Brillouin. | 29 |
| II.6.11.Calculs ab-initio. | 30 |
| Références. | 31 |

CHAPITRE III : propriétés thermodynamiques et modèle quasi-harmonique

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction. | 34 |
| III.2. Notion des phonons. | 34 |
| III.3.Température de Debye. | 35 |
| III.4. Dilatation thermique. | 36 |
| III.5. Loi de Dulong et Petit. | 37 |
| III.6. Approximation quasi-harmonique. | 38 |
| III.7. Conclusion. | 41 |
| Références. | 42 |

CHAPITRE IV : Résultats et discussions.

| | |
|---|----|
| IV.1. Le code d'ABINIT. | 43 |
| IV.1.1.Introduction. | 43 |
| IV.1.2.Détails de calcul. | 44 |
| IV.1.3. Test de convergences. | 45 |
| IV.1.4.Les Propriétés Structurales. | 46 |
| IV.2.Propriétés électroniques. | 48 |
| IV.2.1.Structures des bandes. | 48 |
| IV.2.2.Densité d'états. | 49 |
| IV.3.Propriétés thermodynamiques. | 52 |
| IV.3.1.La capacité calorifique à volume constant et pression constante. | 52 |
| IV.3.2.L'entropie du système. | 54 |
| IV.3.3.La Variation du Paramètre de maille en fonction de la température. | 55 |
| IV.3.4.Module de compressibilité. | 56 |
| IV.3.5.Coefficient de dilatation thermique. | 57 |

| | |
|---|----|
| IV.4.Propriétés élastiques. | 58 |
| IV.4.1.Introduction. | 58 |
| IV.4.2.Calcul des constantes élastiques à pression nulle. | 59 |
| IV.4.3.Sous l'effet de pression. | 61 |
| Références. | 64 |
| Conclusion générale. | 66 |

Liste des Tableaux

| | | |
|----------------------|--|----|
| Tableau. IV.1 | Le paramètre de réseau calculé, le module de compressibilité β et sa dérivée β' de Li ₂ S | 48 |
| Tableau. IV.2 | L'énergie des gaps $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ à différentes pressions | 48 |
| Tableau. IV.3 | Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} de Li ₂ S | 60 |
| Tableau. IV.4 | Module la compressibilité β , les modules d'Young et de cisaillement E et G ainsi que le coefficient de Poisson \mathcal{G} de Li ₂ S | 62 |

Liste de Figures :

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure I.1 | La structure cristalline du sulfure de lithium | 05 |
| Figure II.1 | Le potentiel de tout-électron (ligne continue) et pseudo-électron (Ligne discontinue) et leurs fonctions d'ondes correspondantes | 27 |
| Figure IV.1 | La structure cristalline Li_2S antifluorine. | 44 |
| Figure IV.2 | La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux. | 46 |
| Figure IV.3 | La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} | 46 |
| Figure IV.4 | La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de Li_2S en utilisant l'approximation GGA | 47 |
| Figure IV.5 | Structure des bandes de Li_2S | 49 |
| Figure IV.6 | La densité d'états partielles de Li_2S | 50 |
| Figure IV.7 | La densité des états partiels de S | 50 |
| Figure IV.8 | La densité d'états totale de Li_2S | 51 |
| Figure IV.9 | La variation des énergies des gaps en fonction de pression | 51 |
| Figure IV.10 | La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température | 53 |
| Figure IV.11 | La variation de la capacité calorifique C_P à volume constant | 54 |
| Figure IV.12 | La variation de l'entropie S en fonction de la température | 55 |
| Figure IV.13 | La variation de paramètre de maille en fonction de température | 56 |
| Figure IV.14 | La variation du module de compressibilité de Li_2S en fonction de température | 57 |
| Figure IV.15 | Variation du coefficient α en fonction de la température | 58 |
| Figure IV.16 | La variation des constantes élastique en fonction de pression | 63 |
| Figure IV.17 | La variation du rapport B/G en fonction de pression | 63 |

Introduction Générale:

La science de matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes [1]

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographique et propriétés physico-chimiques [2], et en particulier, les méthodes ab-initio, qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des systèmes les plus complexes ainsi que d'autres propriétés.[3] Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont par fois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

L'objectif de ce travail est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et élastiques du composé Li_2S cristallisant dans la structure anti-fluorine.

La méthode de simulation actuelle a été effectuée par le code ABINIT [4]. Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5], il utilise la méthode de couplage pseudo-potentiel et ondes planes. [6] Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Le sulfure de lithium est un composé inorganique. Il réagit avec les acides pour donner du sulfure d'hydrogène. Au contact de l'eau il forme du sulfure d'hydrogène. Ce composé est utilisé dans les batteries lithium-soufre.

Pour réaliser notre travail nous avons proposé un plan constitué, en plus de cette introduction, quatre chapitres et d'une conclusion finale.

Dans le premier chapitre, nous représenterons des généralités sur Li_2S tel que la structure cristalline, les propriétés chimiques, les applications et les avantages et les inconvénients.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) qui utilise la densité électronique comme variable fondamentale, ou les

grandeurs physiques sont exprimés en fonction de la densité électronique, notamment l'énergie totale du système d'électrons peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham pour un système d'équations de Schrödinger mono électroniques et par l'approximation dite GGA, Dans ce chapitre nous exposons aussi le cadre théorique de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes.

Dans le troisième chapitre nous rappelons le modèle quasi-harmonique utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques.

Le dernier chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et élastiques du composé Li_2S .

Nos résultats obtenus dans ce travail sont analysés, confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs.

Finalement, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

Référence :

- [1] A. Zaoui. Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [2] A.ROUABHIA , Thèse de Magister « Etude ab initio des propriétés structurales et Magnétique des antis pérovskites Fe_3Mc ($M=Zn, Al, Ga, \text{ et } Sn$) .Université des Sciences et de la Technologie D'Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [3] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. K ristallogr. 220, 576 (2005).
- [4] ABINIT: First Principe approach to material and nano-system properties, Computer Physics communications, 180 (2009) 2582.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [6] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991) 1993.

An orange scroll banner with a gradient from light to dark orange, featuring a shadow and rounded corners. The banner is positioned horizontally in the center of the page.

Chapitre I :
Généralités sur Li_2S

I.1. Introduction :

Le lithium a été découvert en 1817 par Johan August Arfwedson. Celui-ci fit en effet la découverte d'un nouveau sel dans des minéraux de lépidotite, de pétalite et de spodumène. L'élément fut par la suite isolé par William Thomas Brande et Humphry Davy. On lui donna le nom de lithium, d'après le mot grec « lithos » et signifie « la pierre », car il a été découvert dans des minéraux.

Le soufre est connu depuis l'Antiquité parce qu'il se trouve dans la nature sous forme libre et cristalline, les anciens Egyptiens utilisaient le soufre pour blanchir les tissus et dans d'autres industries autour de 2000 avant JC, et les Chinois l'utilisaient plus tard dans la fabrication de poudre. L'acide sulfurique, qu'ils ont appelé.

Le soufre est présent dans le cas d'une combinaison avec de nombreux métaux composés de leurs sulfures et le composé Li₂S est un exemple

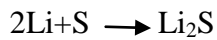
En 2017, un institut du CEA réussit à réaliser un prototype de pile lithium-soufre cylindrique performant et constate une importante marge de progression[1] La même année, des chercheurs de l'institut Paul Scherrer et de l'université Grenoble-Alpes découvrent que l'ajout de quartz apporte de meilleures performances[2]

Le sulfure de lithium est un composé inorganique il réagit avec les acides pour donner du sulfure d'hydrogène [3]. Au contact de l'eau il forme du sulfure d'hydrogène. Ce composé est utilisé dans les batteries lithium-soufre. De la piste d'atterrissage de sulfure de lithium et le carbone poreux, tandis que l'ascenseur est composé d'un fil de nano de silicium ce manuscrit est reparti sur quatre chapitres.

Dans ce chapitre, nous allons en apprendre davantage sur le matériau de sulfure de lithium Li₂S en termes de la description, et de la structure, et leur propriété, et certaines applications.

I.2. Structure cristalline de Li₂S :

Le sulfure de lithium est issu de la réaction du lithium métal avec le soufre [4] selon l'équation:



Le sulfure de lithium est le composé inorganique de formule Li₂S [5]. Il cristallise dans le motif anti-fluorite, décrit comme le sel (Li⁺)₂S²⁻, Il forme une poudre déliquescente jaune-blanche. Dans l'air, il s'hydrolyse facilement pour libérer du sulfure d'hydrogène [3] (odeur d'œuf pourri)

Cette réaction est effectuée de manière appropriée au centre de l'eau sans ammoniaque. [6] Le produit d'addition de triéthyl-borane soluble dans le THF du sulfure de lithium peut être généré en utilisant du super hydruure [7].

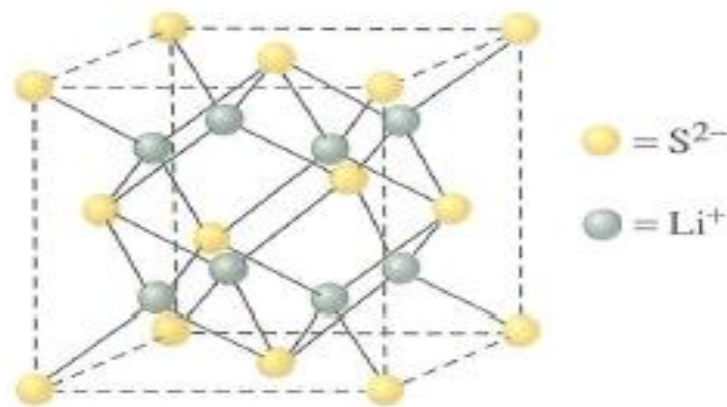


Figure (I.1) : La structure cristalline du sulfure de lithium.

Le sulfure de lithium Li₂S, cristallise dans le motif anti fluorine, qui peut être considéré comme réseau-analogue à la structure zinc-blende. la maille élémentaire cubique est composé de douze atomes où les atomes S occupent les sites de CFC et chaque atome S est entouré par huit atomes de Li dont la position sont $(\pm 1/4; \pm 1/4; \pm 1/4)$. Cela peut être clairement vu sur la Figure I.1 où les sphères bleues et rouges représentent les atimes Li et S, respectivement.

Le composé Li₂S cristallise dans la structure cubique à face centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction.

I.3. Les propriétés chimiques:

La masse molaire de cette molécule est 45.948 g/mol, et leur densité 1.67 g/cm³, Point de fusion est 938 °C (1.720 °F ; 1.211 K) le point d'ébullition est également proche 1.372 °C (2.502 °F ; 1.645 K)

I.4. Les applications :

-Le sulfure de lithium est utilisé dans les batteries au lithium-soufre. [8] Ces batteries sont en métal lithium. L'un des modèles de ces batteries se compose d'un sulfure de lithium et de carbone poreux, tandis que l'ascenseur est constitué d'un nano fil de silicium. [9] Utilisé dans la fabrication de types spéciaux de verre à haute dureté, céramique. Le lithium métal a une chaleur de haute qualité par rapport à tout autre élément en acier, il est donc utilisé dans des applications qui nécessitent un transfert de chaleur. Utilisé dans les réacteurs nucléaires.

-La batterie au lithium-soufre (batterie Li-S) est un type de batterie rechargeable, remarquable pour son énergie spécifique élevée. [10] Le faible poids atomique du lithium et le poids modéré du soufre signifient que les batteries Li-S sont fiables (environ la densité de l'eau). Ils ont été utilisés sur le vol d'avion à énergie solaire le plus long et le plus élevé en août 2008 [11].

Les piles au lithium-soufre peuvent remplacer les piles au lithium-ion en raison de leur plus haute densité d'énergie et de leur coût réduit de l'utilisation du soufre. [12] Actuellement, les meilleures batteries Li-S offrent des énergies spécifiques de l'ordre de 500 W · h / kg, nettement supérieures à celles de la plupart des batteries lithium-ion, qui se situent entre 150 et 200 W · h / kg. Des batteries Li-S avec jusqu'à 1500 cycles de charge et de décharge ont été démontrées. [13] Au début de 2014, aucun n'était disponible dans le commerce. [14] Le problème clé de la batterie Li-S est la faible conductivité électrique de la cathode de soufre qui nécessite une masse supplémentaire pour un agent conducteur et la recherche actuelle vise à trouver des cathodes hautement conductrices [15].

I.5.les avantages et les inconvénients :

Les batteries au lithium-soufre (Li-S) sont une source d'énergie très attrayante avec une densité énergétique extrêmement élevée. Mais l'utilisation d'une anode métallique-Li entraîne de sérieux risques de sécurité, tels qu'un court-circuit et une explosion des cellules. Le remplacement d'une cathode de soufre par un sulfure de lithium entièrement lithié (Li₂S) pour l'appairer avec des anodes à haute capacité exemptes de Li-métal métallique ouvre la voie à un traitement possible de ce problème. Cependant, l'utilité pratique des cathodes Li₂S est confrontée aux défis d'une mauvaise conductivité, d'un processus d'activation lent et d'une sensibilité élevée à l'humidité et à l'oxygène qui rendent la production d'électrodes plus difficile que celle des cathodes soufrées. Ici, une stratégie efficace mais peu coûteuse pour la production facile d'électrodes en papier à base de Li₂S flexibles autoportantes avec une charge de masse et de capacité très élevée en termes de réduction carbone-thermique in situ du Li₂SO₄ par électro-filtration du carbone est rapportée. Cette chimie permet une forte charge mais une forte affinité des nanoparticules de Li₂S ultrafines dans un réseau conducteur de nano-fibres conductrices autoportantes, tout en réduisant considérablement la complexité de fabrication et le coût des cathodes Li₂S. Bénéficiant d'une stabilité structurale et d'une cinétique de réaction améliorée, les capacités spécifiques de surface de telles cathodes peuvent être augmentées de manière significative en sacrifiant moins de capacité à haut débit et cyclage. Cette conception unique Li₂S-cathode peut être directement appliquée pour la construction de batteries Li-S métalliques sans Li-S ou flexibles à haute densité d'énergie [14].

-La précipitation du sulfure de lithium (Li₂S) sur la surface de l'anode métallique Li affecte négativement les performances des batteries au lithium-soufre (Li-S). Dans cette étude, une approche de premiers principes incluant des simulations de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) est utilisée pour élucider théoriquement les interactions de surface de métal Li₂S / Li et la nucléation et la croissance d'un film de Li₂S. En raison de la décomposition de polysulfure à longue chaîne pendant le fonctionnement de la batterie. Les analyses DFT des propriétés énergétiques et des structures électroniques démontrent qu'une seule adsorption de molécules sur la surface de Li libère des liaisons chimiques formant de l'énergie entre les atomes S et les atomes de Li à partir de la surface de l'anode. Les voies de réaction de la formation du film Li₂S sur les surfaces métalliques Li sont étudiées sur la base des calculs DFT. On trouve qu'un plan Li₂S (111) déformé se forme sur

une surface Li (110) et qu'un plan Li₂S(111) parfait se forme sur une surface Li (111). L'énergie totale du système diminue le long de la voie de réaction; donc la formation de film Li₂S sur la surface de l'anode Li.

Les batteries au lithium-soufre Au Sont considérées Comme le futur des batteries Li-ion Grâce à théier haute capacité théorique Spécifique (1675 mAh.g⁻¹) et Leur Faible Coût. Cependant, l' 'application des batteries au lithium réelle-Soufre encore is des limites nominale entravée Que la formation Telles d'Espèces ET Hautement isolantes à La cathode matières insolubles (Li₂S de pair de exemple), l'instabilité mécanique des Electrodes et de la l'affaiblissement capacité d a aux polysulfures. Il Est essentiel pour le Développement des batteries lithium-Au Soufre de les Mieux comprendre microstructuraux ET Changements Chimiques Qui se produisent Au niveau des cycles des Electrodes LORS électrochimiques [14].

Référence :

[1] « La batterie lithium-soufre passe à l'échelle supérieure » [archive], sur CEA, 24 janvier 2017 (consulté le 10 août 2017).

[2] « PSI : la batterie lithium-soufre en progrès grâce au quartz » [archive], sur RFJ, 12 mai 2017 (consulté le 10 août 2017)

[3] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/12136-58-2>.

[4] Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd Edn.), Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4.

[5] "Webelements – Lithium Sulfide". Retrieved 2005-09-16.

[6] Rankin, D. W. H. (1974). "Digermanyl Sulfide". *Inorg.Synth.* **15**: 182–84. doi:10.1002/9780470132463.ch40. ISBN 978-0-470-13246-3.

[7] Gladysz, J. A.; Wong, V. K. and Jick, B. G., "Reduction of S-S Bonds with LiBHET₃", *Tetrahedron*, 1979, 35, 2329.

[8] "Battery claims greater capacity than lithium ion". *Electronics Weekly*. Retrieved 2005-09-16.

[9] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui (2010). "New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific

[10] Zhang, Sheng S (2013). "Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions". *Journal of Power Sources.* **231**: 153–162. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.102.

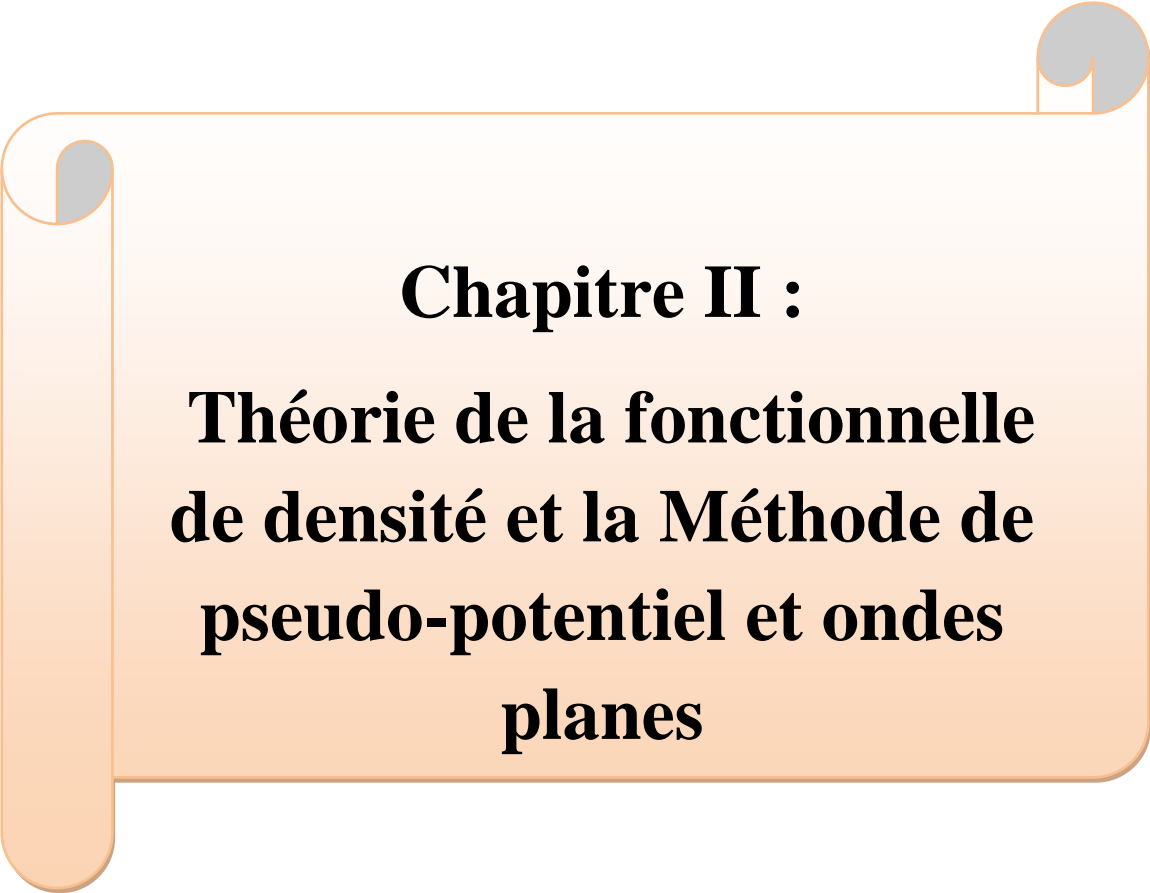
[11] Amos, J. (24 August 2008) "Solar plane makes record flight" BBC News

[12] Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, Yu-Sheng Su "Challenges and Prospects of Lithium–Sulfur Batteries" *Acc. Chem. Res.*, 2013, volume 46, pp 1125–1134. doi:10.1021/ar300179v

[13] "OXIS Energy's Lithium-Sulfur Battery Technology". Retrieved 2017-05-20.

[14] "New lithium/sulfur battery doubles energy density of lithium-ion". Gizmag.com. Retrieved 2014-02-18.

[15] Eftekhari, Ali (2017). "The rise of lithium–selenium batteries". *Sustainable Energy & Fuels*. **1**: 14–29. Doi:10.1039/C6SE00094K



Chapitre II :
**Théorie de la fonctionnelle
de densité et la Méthode de
pseudo-potentiel et ondes
planes**

II.1.Introduction :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. L'utilisation de cette densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés structurales optiques et électroniques des systèmes atomiques, mais malheureusement le problème théorique fondamentale est les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système atomique à plusieurs corps ou plusieurs particules fortement interagissant et ceci rend, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en discutant les différents niveaux d'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, à la résolution de l'équation de Schrödinger .par la suite nous expliquons les pseudopotentiels et la structure électronique.

Leur objectif de la théorie de la densité fonctionnelle est de remplacer la fonction d'onde multi électronique $\Psi(\vec{r}, t)$ par la densité électronique $\rho(\vec{r}, t)$ en tant que quantité de base pour les calculs [1].

II-2-L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = -i\hbar \frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

Ψ : La fonction propre

E : l'énergie du système

\hat{H} : Est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T + V \dots\dots\dots(II.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r},t)$$

T : l'énergie cinétique

V : le potentiel

Dans un cristal est composée d'un plusieurs nombre de particules en interaction :

Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds Dans ce cas l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme :

$$T = T_e + T_n$$

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

Donc :

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \dots\dots\dots (II.3)$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, et le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre: noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons [2].

1-l'énergie cinétique total des électrons défini par :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2\right) \dots\dots\dots (II.4)$$

m_e : La masse de l'électron

2- l'énergie cinétique total des noyaux défini par :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_i - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

m : La masse du noyau.

3- l'énergies potentielle d'interaction coulombienne entre: électrons-électrons.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

e : la charge de l'électron

r : défini la position de l'électron

4- l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre: noyaux-noyaux.

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} = - \sum_{\alpha, \alpha} \frac{N_{\alpha} N_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

R : défini la position du noyau

Les N_{α} et N_{β} nombres atomiques des noyaux α, β

5- l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre : noyaux-électrons.

$$V_{Ne} = \sum_{i, \alpha} V_{i\alpha} = - \sum_{i, \alpha} \frac{N_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

II.2.1.L'approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer [3], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux (on néglige le mouvement des noyaux), partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [4] , compte tenu de ce que $T_n = 0$ $V_{nn} = 0$ définit un nouveau Hamiltonien c'est l'Hamiltonien des électrons H_e qui est donnée par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \dots\dots(\text{II.9})$$

$$H_e + \sum_i - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i, \alpha} \frac{N_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

On peut écrire l'équation de Schrödinger comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4m\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ne^2}{4m\pi\epsilon_0 |r_i - r_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

R_α Décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].

II.2.2.L'approximation de Hartree:

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (I-11). Cette dernière équation ne peut elle non plus, être résolue à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule, en 1928 Douglas Hartree [6]proposa une approximation permettant de calculer les fonctions d'onde à N électron $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale l'Hamiltonien d'un tel système peut alors être s'écrit :

$$H_i = \sum_i^N H_i \quad \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

H_i : est le Hamiltonien mono-électronique.

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

l'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k est :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{N_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} = V_H \quad \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

R_k^0 : La position fixe des noyaux (k).

2-le champ effectif de Hartree est :

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = V_n \dots \dots \dots (II.15)$$

3-Le potentiel effectif est la somme de deux contributions est :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.16)$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

4-le potentiel d'interaction d'électron toutes autres noyaux.

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff} \dots \dots \dots (II.17)$$

Donc l'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree s'écrit comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.18)$$

La fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique [7], de sorte que [8]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (II.19)$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie

$$\Omega = \Omega_e = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \dots + \Omega_n = \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) \dots \dots \dots (II.20)$$

Cette approximation est facile à résoudre mais ne donne pas de bons résultats et ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli.

II.2.3.L'approximation de Hartree-Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde Parce qu'il viole le principe de l'exclusion de Pauli [9].

En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [10] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_2) \\ \Psi_1(r_3) & \Psi_2(r_3) & \dots & \Psi_n(r_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \dots \dots \dots (II.21)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Est la constant de normalisation.

Cette méthode donne de bons résultats numérique cependant la différence entre l'énergie fondamental de Hartree-Fock peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux.ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié compte un grand nombre d'électron cela rendrait le très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode la DFT est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique[11].

II.3.Théorie de la fonctionnelle de densité :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de 3n de la fonction d'onde Ψ . Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [12] et Fermi [13] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg [14], et Kohn en 1964 [15], qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.3.1.L'approche de thomas-fermi:

Dans le modèle de thomas [12]et fermi[13] un système dont la densité électronique n'est pas uniforme, mais qui varie lentement est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases.les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz électronique homogène de densité constante et sans interaction évoluant dans un potentiel effectif, donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots(II.22)$$

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système en d'électrons interaction dans un potentiel dépendante de densité en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons.la théorie de thomas-fermi considère un système d'électrons en interaction dans un le coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par l'ensemble des noyaux fixes. l'énergie électronique totale est exprimée uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{3}{2}} + \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \dots\dots\dots(II.23)$$

- le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électron sans interaction de densité $\rho(r)$.
- le second terme décrit l'énergie cinétique d'une densité électronique
- le troisième terme corresponde à l'énergie coulombienne électron-électron

Pour simplifie l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{3}{2}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{2}} / 10m \dots\dots\dots(II.24)$$

II.3.2.Les théorèmes de Hoheberge et Kohn :

L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn [14] est prouver que la densité électronique est une variable pertinent dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont initialement douter vue la complexité de la fonction d'onde à N-corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivant :

Théorème 1: « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique

détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du être peuvent calculées.

En conséquence, l'énergie total E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ_0 comme suit :

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

$$F[\rho] = \langle \Phi | U + T | \Phi \rangle \dots\dots\dots(\text{II.26})$$

T : est l'énergie cinétique.

U : est l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree. on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \dots\dots\dots(\text{II.27})$$

G [ρ] c'est l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le Hartree.les fonctionnelles de la densité électronique F[ρ]et G[ρ] sont valables quelle que soit forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 2 : Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale E (ρ) du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnel:

$$E_0 = E(\rho) = \min E(\rho) \dots\dots\dots(\text{II.28})$$

Pour trouver correspondant à l'état fondamental, on doit minimiser avec la condition E(ρ)

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N$$

$$\frac{\delta}{\delta \rho} [E(\rho) - \lambda \int \rho(\vec{r})d^3r] = 0 \dots\dots\dots(\text{II.29})$$

Le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$ à ce stade la DFT permet de reformuler le problème mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle avec $E_{HK}[n]$ avec :

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) + E_{nn}(\vec{R}) \dots\dots\dots (\text{II.30})$$

L'avantage de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à 3D variables.est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité

et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie ou l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ .

II.3.3.L'approche de Kohn et Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham[15] proposent une méthode pratique permettant la d'utiliser théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif. pour ce system fictif, le théorème de Hohenberg et Kohn s'appliquent.

Egalement. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})]=T_0[\rho(\vec{r})]+E_H[\rho(\vec{r})]+E_{xc}[\rho(\vec{r})]+V_{ext}[\rho(\vec{r})].....(II.31)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électron non interagissant,

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'change-corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux .

Avec :

$$E_H[\rho(\vec{r})]=\frac{1}{2}\int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}.....(II.32)$$

Les fonctions d'onde d'une seule particule $\Psi_1(r)$ sont les N solution de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham. $(H_{ks} - \epsilon_l)\Psi_1(r)=0$

ϵ_l : La valeur propre.

H_{ks} :L'hamiltonien effectif.

$$H_{ks} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}(r)..... (II.33)$$

$$V_{ks}(r)=V_{eff} = V_{ext}(r)+V_H[\rho]+V_{xc}[\rho].....(II.34)$$

$$V_H : \text{Le potentiel de Hartree donné par : } \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \dots\dots\dots(\text{II.35})$$

$$V_{XC} : \text{Le potentiel d'échange et de corrélation donné par : } V_{XC} = V_C + V_X \dots\dots\dots (\text{II.36})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie E_{XC} par à

$$\text{rapport à la densité : } V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \dots\dots\dots(\text{II.37})$$

$$H_{ks} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (\text{II.38})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (\text{I.39})$$

II.3.4.Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour le quel on ne connait pas l'expression exacte de l'énergie totale. la recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette mémoire.

II.4. L'approximation utilisée en DFT :

II.4.1.L'approximation de la Densité local (LDA) :

L'approximation de l'énergie d'échange –corrélation E_{XC} Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA).l'idée de cette dernier est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charge d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes:

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- 2- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [16] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \dots\dots\dots (\text{II.40})$$

$$\varepsilon_{XC}^{LDA} = \varepsilon_X^{LDA} + \varepsilon_C^{LDA} \dots\dots\dots (II.41)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz

Homogène d'électrons de densité ρ .

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [17].

$$E_{XC}^{LDA} = \int P(r)[p(r)]d^3r = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (II.42)$$

Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (I.35) devient :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}(\rho)}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \dots\dots\dots (II.43)$$

Donc les équations de Kohn-Sham s'écrivent comme suivant :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \dots\dots\dots (II.44)$$

LDA est souvent une approximation très efficace, cependant, elle a certains, inconvénient comme la sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille[18-19]L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 ou 2%).mais peut devenir importante quand les liaisons de types van der Waals sont mises en jeu[11].

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA.

II.4.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [20,21] va plus loin que l'approximation strictement Locale de la LDA. Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla \rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)\nabla(r)] dr \dots\dots\dots (I.45)$$

Le potentiel ε_x peut s'écrire en fonction des énergies d'échange ε_x^{unif} et de corrélation ε_c^{unif} d'un gaz d'électron uniforme auxquels sont ajoutés les termes correctifs.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Selon les types d'applications de nombreux potentiels de type GGA ont été développés. Pour des systèmes possédant des liaisons multiples, les limites de la GGA ont été atteintes . Pour y remédier, des fonctionnelles GGA hybrides comportant un terme d'échange exact ont été proposées dans le but de permettre un traitement plus fin de la corrélation.

II.5.Résolution des équations de Kohn-Sham :

Grâce aux les termes d'échange et de corrélation précédentes et étudiée pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham(KS) :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Psi_j(\vec{r}) \dots\dots\dots (II.46)$$

$\Psi_j(\vec{r})$: est la fonction de base.

C_{ij} : Les coefficients du développement en série de $\Psi_i(r)$.

La solution auto cohérent des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie total. L'équation séculaire est définie comme suite :

$$(H - \Psi \varepsilon_i S)$$

H : est la matrice hamiltonienne.

S : est la matrice de recouvrement.

II.6.La théorie de pseudo-potentiel et des ondes plans :

II.6.1.Introduction :

En 1930, Fermi a été introduit pour la première fois la méthode de pseudo-potentiel pour d'étudier les niveaux atomiques observés, cette méthode [22,23,24 ,25] s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides , Hellman [26]a proposé par suite une approximation du pseudo-potentiel utilisé dans les métaux alcalins, Cette théorie s'est étendue à un rythme très rapide en 1950 pour calculer d'autres énergies et propriétés de semi-conducteurs. Plusieurs autres suggestions[27,28-29] ont vu l'apparition dans l'alittérature, des états solides. Le pseudo-potentiel a été utilisé pour première fois en 1958 pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques.

En effet, le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel.

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [22].

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble{noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tout les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appel un pseudo potentiel, voir la figure (II.1).

Le principe de Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel.

II.6.2.Méthode de pseudo-potentiel:

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il l’énorme tâche de manipuler un nombre infini d’électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d’un nombre infini de noyaux ou d’ions. A ce stade, une fonction d’onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté on appliquant le théorème de Bloch à la fonction d’onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d’ondes planes et la technique des points spéciaux K dans l’espace réciproque.

II.6.3.Théorème de Bloch :

Bloch a démontré un important théorème qui établit les solutions de l’équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d’un produit d’une onde plane par une fonction $u_{i(r)}$ qui a la périodicité du réseau cristallin

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \dots\dots\dots(\text{II.45})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \dots\dots\dots(\text{II.46})$$

k est vecteur d’onde, i est l’indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \dots\dots\dots(\text{II.47})$$

Où : G est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d’onde peut être mise sous la forme d’une somme d’ondes planes.

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})r} \dots\dots\dots(\text{II.48})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points K déterminé par les conditions aux limites, le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points K , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à Chaque point K . Les états occupés à chaque point K contribuent dans le calcul de la densité $\rho(r)$, du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points K , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($\rho(r)$, $V(r)$, E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points K identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électronique dans une région de l'espace K par une Fonction d'onde en un seul point, dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de point K .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux K dans la zone de Brillouin. [30,31]

II.6.4. Une base d'onde plane et sa troncature :

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point \mathbf{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,\vec{k},\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [32]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoff energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elle, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec

beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen-core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel.

II.6.5. L'approximation du cœur gelé

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides c'est l'approximation du cœur gelé[33].

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

II.6.6. A propos de l'approximation du pseudo-potentiel :

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [34] il existe trois types de pseudo-potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Humann [32.35].
- Les pseudo-potentiels (dual-space Gaussien) introduit par Goedeckeral [36].
- Les pseudo-potentiels Ultra-introduit par Vanderbilt[37].

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c.à.d.

Seul électrons de valence sont pris en compte beaucoup plus, avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

II.6.7.L'approche du pseudo-potentiel :

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontré son efficacité ces dernières années, dans les calculs prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. [36]

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont par potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine [11].

En pratique les fonctions d'onde $\Psi(\vec{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(\vec{r})$ figure (II-1).

L'égalité $\Psi(\vec{r}) = \Psi^{ps}(\vec{r})$ est imposée à l'extérieure d'une sphère de rayon r_c de l'atome et à l'intérieur de cette sphère la forme de $\Psi^{ps}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [38.32].

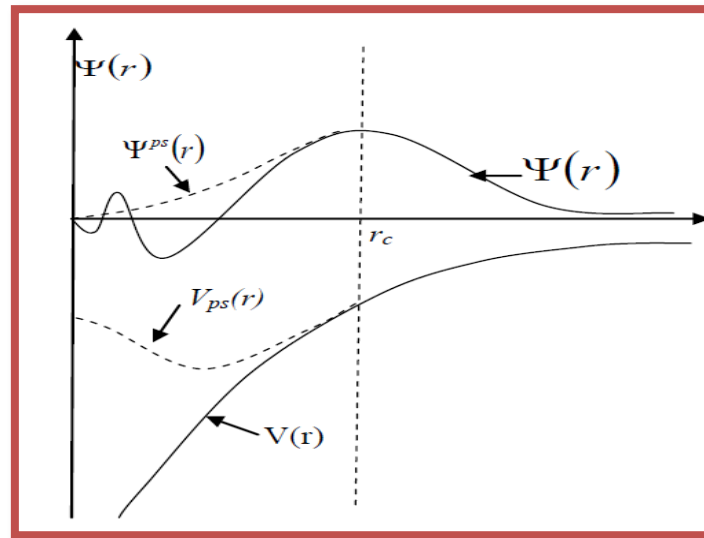


Figure II.1 : Le potentiel de tout-électron (ligne continues) et pseudo-électron (Ligne discontinue) et leur fonctions correspondantes.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [32].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potential [32].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [32]. La «pseudisation» des fonctions d'onde et du potential est illustrée sur la figure (II-1).

II.6.8.Pseudo-potential à norme conserve :

L'efficacité du pseudo-potential a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible. Ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter le pseudo fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'onde plane possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autre configuration, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

Phillips et Kleinman remarquèrent que l'effet de cette orthogonalité se traduit par un terme répulsif qui tend à annuler le fort potentiel attractif $U(r)$. La description de la théorie de Phillips et Kleinman [32,35] est la suivante:

La fonction d'onde réelle ψ est composée d'une partie lisse qui peut être développée en ondes planes et une partie qui peut être développée en une somme des états du cœur

Nous aboutissons à la pseudo-équation d'onde, qui aura comme caractéristiques:

- La faiblesse du potentiel, c'est le pseudo potentiel.
- L'absence des oscillations à l'intérieur du cœur

II.6.9. Energie totale :

Dans l'étude physique d'un système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une grandeur essentielle.

En physique des solides, cette grandeur joue un rôle très important car elle permet, lorsqu'elle est connue, de déduire toutes les propriétés structurales du solide étudié, par exemple le paramètre cristallin, le module de rigidité, les transitions de phase. Mais le calcul de cette grandeur physique est d'une extrême complexité liée au grand nombre d'électrons constituant le solide. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes approximatives ont été utilisées, mais nous n'en avons étudié qu'une seule: celle qui combine la DFT à la méthode des pseudo-potentiels avec une base d'ondes planes (PPW). L'expression de l'énergie totale qui en découle prend une forme très simple quand on utilise le formalisme du réseau réciproque ou de l'espace de Fourier.

II.6.10. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points-k [$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$] dans le réseau réciproque. L'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les points-k du réseau réciproque. Dans la limite d'un cristal de taille macroscopique, l'espacement entre les points-k tend vers 0, et la variable \vec{k} est continue. La densité des points \vec{k} dans l'espace réciproque est inversement proportionnelle à la taille de la super maille, c'est à dire, à la taille du cristal étudié. La périodicité due à l'utilisation des conditions cycliques de Born Von-Karman permet alors de le traiter comme un cristal infini. Pour des raisons numériques, on utilise un maillage de la première zone de Brillouin. Cette discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points-k. On choisit pour cela un nombre de points N_i dans chacune des directions de l'espace réciproque. On génère ainsi $N_1 N_2 N_3$ points K_R . Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de $N_1 \times N_2 \times N_3$ mailles.

Pour calculer cette énergie, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système.

La précision du calcul peut être alors contrôlée et accrue en augmentant la finesse du maillage. Cependant, cette augmentation de précision se fait au détriment de la vitesse de calcul ; en effet les résultats seront plus précis pour des temps de calcul plus longs (Le nombre de points-k dans une direction de l'espace réciproque étant proportionnel à la taille du côté de la maille réciproque dans la même direction). En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau ne réciproque l'est et, par conséquent le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k sera donc plus important pour une meilleure intégration de la ZB. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions ; par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre, il faudra deux fois moins de points k.

II.6.11. Calculs ab-initio :

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudo-potentiels, avec une base d'ondes planes(PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme du pseudo-potentiel proposée par Hartwigzen-Goedecker- Hutter (HGH) [39]. La forme proposée par Teter et Pade[40] est utilisée pour l'énergie de corrélation d'échange dans le cadre de l'approximation de la gradient généralisé GGA.

L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- \mathbf{k} spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst and Pack [41]. Le code de calcul ABINIT [42] est utilisé pour réaliser ces simulations.

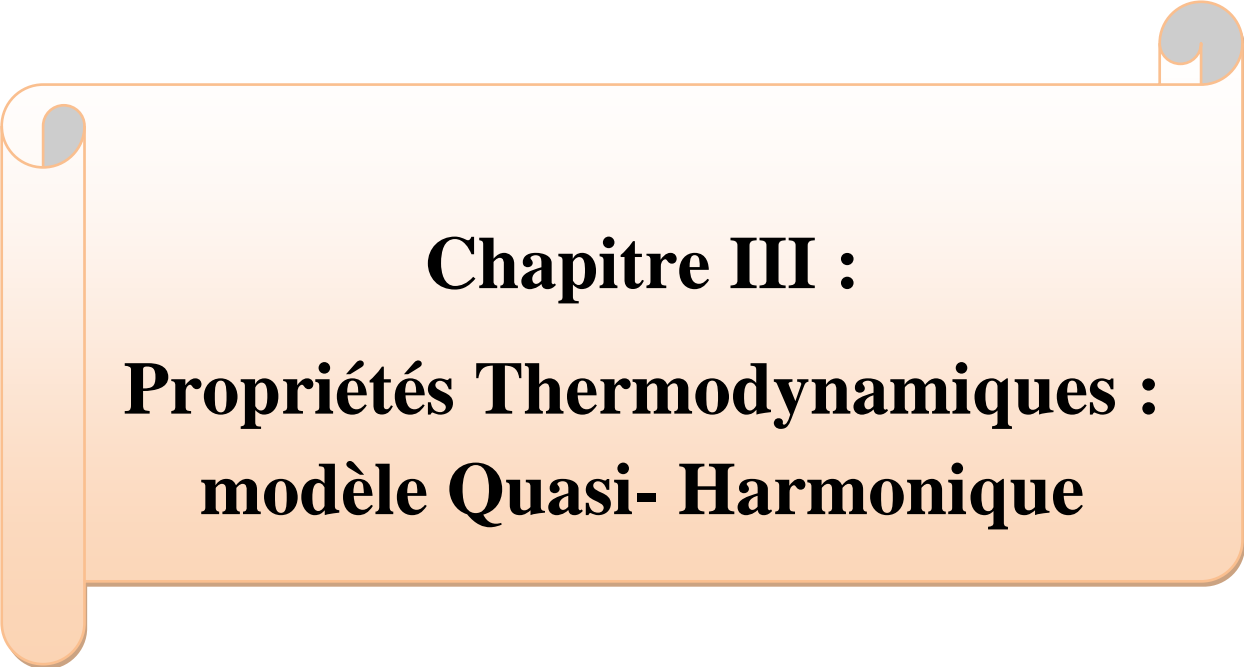
Référence :

- [1] Berra Sarra. Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des alliages : XtiSb (X=Co, Ni et Fe).23/06/2013.
- [2] P. Gülich, H.A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem., 234-235, Springer-Verlag, 2004.
- [3] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. 234 (2004).
- [4] Y. Garcia, P. Gülich, Top. Curr. Chem. 234 (2004) 49.
- [5] O. Kahn, Molecular Magnetism; Wiley - VCH, (1993).
- [6] D.R. Hartree , Proc. Cambridge Philo.Soc.24 (1628) 89.
- [7] Samir Matar , Approches Mono-électronique, Institut de chimie de matière condensée de Bordeaux (14 sep 2004).
- [8] P. Karév la physique des semi-conducteur .2^eédition, édition Mir. Moscou , 1975
- [9] V. Fock, Z. Physic 61 (1930) 126-148.
- [10] C. J. Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [11] DjalalChrred .Thèse de doctorat de. (Université Ferhat Abbas de Sétif). (2012).
- [12] L.H.Thomas, Proc.cambridge Philons.Soc.23(1927)542.
- [13] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [14] P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev B 136, 864 (1964).
- [15] W.Kohn, L. J.Sham, PhyRev. A 140 (1965) 1133.
- [16] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density Approximation. , New York.
- [17] P.M.A.Dirac, 'Quantum Mechanics of Many-Electron System'
proc. Roy. Soc. method, Phys.Rev.Lett.45 (1980), 566-569.
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson , Reviews of Modern Physics 61(1989) 689.
- [19] J.Kupler and V.Eyert, Electronic and Magnetic properties of Metal and Cermics, VCH Verlagsgesllschaft, Weinheim, (1992).
- [20] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett**55**, 1665 (1985).

- [21] J. P. Perdew, *Physical B* **172**, 1 (1991).
- [22] P. Y. Yu and M. Cardona *Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties*, Springer-Verlag (2001).
- [23] C. Herring, *Phys.Rev.*57 (1940) 1169.
- [24] D. Burst, J. C .Phillips and F. Bassani, *Phys. Rev.Lett.*9 (1962) 94.
- [25] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*14 (1976) 552.
- [26] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, *ActaPhysicochim. U.R.S.S.* 5? 23(1936).
- [27] F. Seitz, “The modern theory of solids “, New-York (1964).
- [28] E.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* 1, 249 (1957).
- [29] D. L. Greenway and G. Harbeke, in *international school of monographs in the science of The solide state on “optical properties and structure of semiconductors”*, Vol. 1 (1968).
- [30] J. P. Perdew, k. Burke, and M. Ernza Hof.
- [31] Dilmi Souad .Mémoire Mestre, université de M’sila, 2008
- [32] M. C. Payne, M. P. Teste, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* 10451097, 64(1992).
- [33] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, (1980) 2222
- [34] I. V. Abarenkov, and V. Heine, *Phil. Mag.* 13,552.
- [35] D, R. Hamman, M. Schluter, C.Chiang, *Rev. Lett.* 1494,43(1981).
- [36] Goedecker and J. Hutter, *Phys, Rev. B*3641,58(1998).
- [37] Warren E. Pickett, *Computer Physics Report.* 115.9(1989).
- [38] DAOUD Salah, *Mémoire Doctorat, université de Sétif*, 2013.
- [39] Warren E. Pickett, *Computer Physics Rapport.* **9** (1989) 115.
- [40] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, (1980) 2222

[41] H.J. Monk-horst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13(1976).5189.

[42] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at. <http://www.abinit.org>.



Chapitre III :
Propriétés Thermodynamiques :
modèle Quasi- Harmonique

III. Propriétés thermodynamiques :

III.1. Introduction :

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19ème siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion de savants tels que Laplace, Carnot, Clausius, et bien d'autres. Le développement des divers moteurs thermiques.

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) Equation Of State[1,2].

III.2. Notion des phonons :

Les atomes d'un cristal ne sont pas fixes. Sous l'effet de la température ou d'une excitation électromagnétique, ils oscillent par rapport à une position d'équilibre (stable). Si un noyau se déplace, il en résulte une modification du nuage électronique qui est due à un effet d'écran (force de rappel de la part des atomes voisins pour le ramener à cette position). Si les amplitudes d'oscillations sont faibles, on dit qu'elles sont harmoniques c'est-à-dire que les forces sont proportionnelles aux déplacements (loi de Hooke).

Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. Selon le contexte expérimental le phonon peut se manifester soit comme une onde, soit comme un paquet élémentaire. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques (telle que la conductivité thermique) des solides [3].

Les phonons sont alors l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode de vibration est dit normal, si dans lequel tous les éléments du réseau vibrent à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vu comme un oscillateur harmonique [3].

III.3. Température de Debye :

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye. [4]

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique des solides. La signification de la température de Debye réside dans l'image plus grande du modèle de Debye, qui est essentiellement un analogue à l'état solide de la loi de Planck. Où nous modélisons les vibrations atomiques qui résultent seulement des modes acoustiques dans les phonons dans un solide de la même manière que le rayonnement dans un gaz photonique.

Cette température est un paramètre fondamental étroitement lié aux autres propriétés physique en particulier : la chaleur spécifique, la température de fusion, ainsi que les constantes élastique. [4]

Par conséquent, la température de debye se obtenue via les constantes élastiques est identique que celle déterminée à partir des mesure de la chaleur spécifique. Elle est peut être estimée à partir de la vitesse moyen des ondes élastique v_m en utilisant l'équation suivante [5] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\left(\frac{6\pi^2 NK v_m^3}{V} \right) \right]^{1/3} \dots\dots\dots(III.1)$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, avec h : est le constante de Planck, k_B : est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23}$ j/k), ω_D :est la fréquence de debye, N :est le nombre de mailles dans le solide.

K :est le nombre d'atomes par maille, V :est le volume de solide cristallin.

(NK) : est représente le nombre total d'atomes dans le solide.

(V/NK) :est le volume atomique V_a .

Donc la formule de l'équation(II.6) peut être se simplifié comme suit :

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left[\left(\frac{6\pi^2}{(V/NK)} \right) \right]^{1/3} \dots\dots\dots(III.2)$$

$$v_m = \frac{h}{k_B} \left[\left(\frac{6\pi^2}{8\pi^3(V/NK)} \right) \right]^{1/3} = \frac{h}{k_B} \left[\left(\frac{3}{4\pi V_a} \right) \right]^{1/3} \dots\dots\dots(\text{III.3})$$

La vitesse moyenne v_m des ondes élastiques est donnée par[6] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \dots\dots\dots(\text{III.4})$$

Où v_l et v_t sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastique longitudinales, et transversales.

Les vitesses de propagation des ondes élastique longitudinales, et transversales peuvent être obtenues en utilisant le module de rigidité B, le module de cisaillement G et la densité cristalline g à partir d'équation de Navier [6] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3g} \right)^{1/2} \quad v_t = \left(\frac{G}{g} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

III.4.Dilatation thermique :

Afin de comprendre la notion de dilatation thermique, il est important de se souvenir que la température correspond au degré d'agitation des particules qui composent une substance. Plus le mouvement de ces particules augmente, plus la température n'est élevée. Conséquentment les particules tendent alors à occuper un plus grand espace en raison de l'amplification de leurs mouvements. Il en résulte alors une augmentation de volume qui est parfois visible à l'œil. Ce phénomène est nommé dilatation thermique des corps.

La dilatation thermique est la conséquence directe de la variation de la distance moyenne séparant les atomes (ou molécules) d'une substance suite à la variation de la température. Plus précisément, ce sont les amplitudes de vibration des atomes, dans la structure cristalline des solides, qui changent. La variation dans une seule dimension d'un solide (longueur, largeur, ou épaisseur) est appelée dilatation linéaire. Celle-ci peut être différente suivant les différentes directions, toutefois, si la dilatation est la même dans toutes les directions, elle est dite isotrope.

L'origine de la dilatation thermique d'un corps est due aux effets de termes anharmoniques de l'énergie potentielle, liée à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une

température T . quand un matériau est uniformément chauffé, il subit une déformation, qu'est proportionnelle à la variation de température pour une petite variation de celle-ci autour d'un point de fonctionnement considéré. Ceci permet d'introduire un tenseur de dilatation thermique. Ce tenseur donc peut s'écrire comme suit[7] :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \dots\dots\dots(III.6)$$

ε_{ij} : Est la déformation

α_{ij} : Sont les coefficients de la dilatation thermique.

ΔT : Est la variation de la température.

III.5. Loi de Dulong et Petit :

La loi de Dulong-Petit, thermodynamique proposée en 1819 par les physiciens français Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, exprime l'expression classique de la capacité calorifique spécifique de certains éléments chimiques. Expérimentalement, les deux scientifiques ont trouvé que la capacité calorifique par poids (la capacité calorifique massique) pour un certain nombre d'éléments était proche d'une valeur constante, après avoir été multipliée par un nombre représentant le poids atomique relatif présumé de l'élément. Ces poids atomiques avaient été suggérés peu de temps auparavant par Dalton.

La capacité calorifique molaire de la plupart des éléments à 25 °C est comprise entre 2,8 R et 3,4 R. [8]. il faut noter que la capacité thermique théorique maximum pour des gaz multi-atomique de plus en plus grande à des hautes températures, approche aussi la limite Dulong-petit de 3R (R est la constante des gaz parfaits), tant que c'est calculé par mole d'atomes, mais pas par molécules. La raison est que les gaz avec des molécules larges, en théorie ont quasiment la même capacité thermique à haute température que les solides, manquant seulement la (petite) contribution de la capacité thermique qui vient de l'énergie potentielle qui ne peut pas être stockée entre les molécules distinctes dans un gaz [8].

A toute température la chaleur spécifique est usuellement exprimée en fonction de la température de Debye dans l'approximation harmonique et à basse température la relation reliant les deux précédentes quantités peut s'écrire sous la forme [9,10].

$$C_V = 234nk_B(T/\theta_D)^3 \dots\dots\dots(III.7)$$

n : est le nombre d'atomes de l'échantillon.

T : est la température.

III.6. L'approximation quasi-harmonique :

L'équation d'état EOS (Equation Of State) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'EOS d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis à vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase.

Théoriquement, la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [11].

pour déterminer les propriétés thermiques en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [12], cette approximation, mise en œuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (énergie non équilibrée de Gibbs) $G^*(V, P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta(V); T) \dots\dots\dots(III.8)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [13, 14] comme suit :

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \dots\dots\dots(III.9)$$

Où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est donné par [13] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \dots\dots\dots(III.10)$$

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.

B_s : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_s le module de compressibilité isotherme B_T , approximé par la compressibilité statique [12]:

$$B_s = B(V) = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \dots\dots\dots(III.11)$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des Refs[12-15], d'une autre quantité σ c'est le coefficient de Poisson est pris égale à 0.25 [16]. La quantité $f(\sigma)$ donnée par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots(III.12)$$

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

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P; T} = 0 \dots\dots\dots(III.13)$$

La capacité calorifique C_v , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par les expressions suivantes [17] :

$$C_v = 3nk_B T \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\left(\frac{\theta}{T}\right) / (e^{-\theta/T} - 1) \right] \dots\dots\dots(III.14)$$

$$S = nK_B [4D(\theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T})] \dots \dots \dots (III.15)$$

$$\alpha = \gamma C_V / B_T V \dots \dots \dots (III.16)$$

Où γ est le paramètre de Grueisen, qui est défini comme suit [17] :

$$\gamma = -\partial \ln \theta(V) / \partial \ln V \dots \dots \dots (III.17)$$

III.7. Conclusion :

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

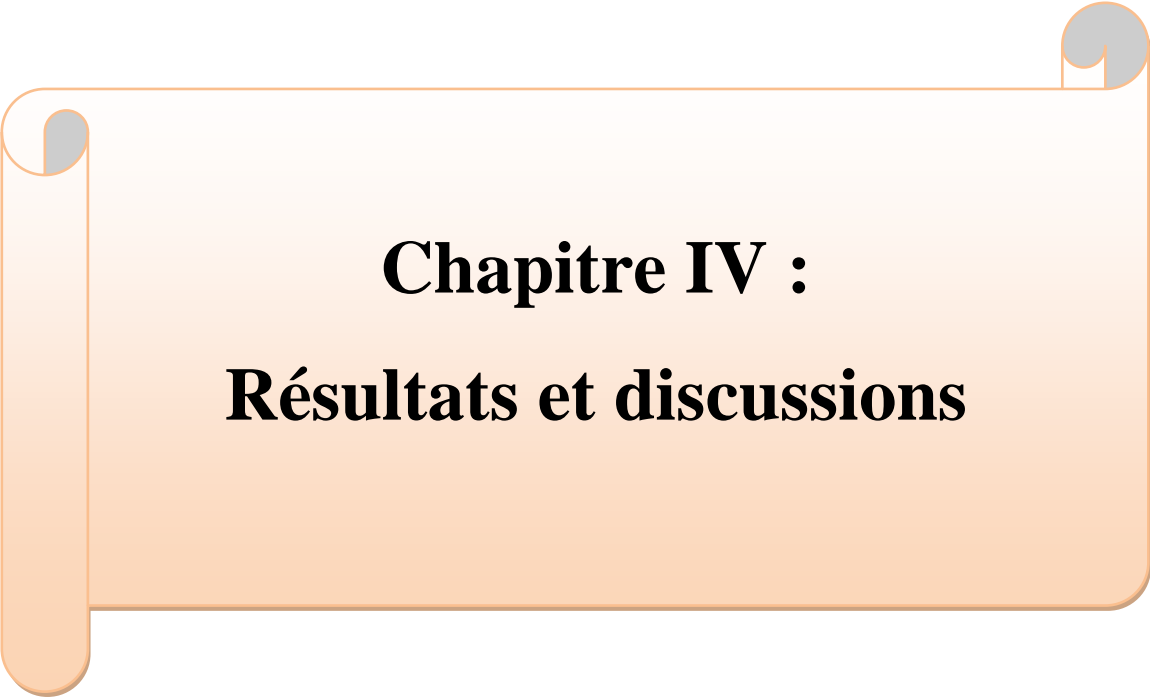
la température de Debye est un paramètre fondamental important fortement lié aux autres propriétés physique en particulier : la chaleur spécifique et la température de fusion.

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

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

Reference:

- [1] R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley, New York, (1961).
- [2] L.G. Ferreira, S.H. Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B 40 (1999) 3197.[3]T. Ouahrani, Thèse de Doctorat, Université Abou Baker Bel-Kaïd-Tlemcen(2011).
- [4]N. Bioud, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf ,M'sila,(2017).
- [5] J. D. Patterson, B. C. Bailey, Solid-Stat Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg(2007).
- [6] A. Mouhemadou, Braz. J .of Phys. 40(1), 52(2010).
- [7] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A.Arais
- [8] S. K. Obwaya, Polycopié de cours, Physique du solide,Université Virtuelle Africaine, http://en.wikipedia.org/wiki/creative_commons.
- [9]N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics,8thed, Saunders College Publishing (1976).
- [10]C. Kittel, Introduction to solid state Physique, 8th edition, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [11] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, (1971).
- [12] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Compute. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [13] M.A. Blanco, A. MartinPendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem.368 (1996) 245.
- [14] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. MartinPendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [15] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [16] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford, (2000), 39.
- [17] S. Lamraoui, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).



Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV.1. Le code d'ABINIT :

Les méthodes de chimie quantique ABINITIO sont des méthodes de chimie computationnelle basées sur la chimie quantique. [1] Le terme ABINITIO a d'abord été utilisé en chimie quantique par Robert Parr et ses collègues, dont David Craig dans une étude semi-empirique sur les états excités du benzène. [2-3] L'arrière-plan est décrit par Parr. [4] ABINITIO signifie "à partir des premiers principes" ou "depuis le début", ce qui implique que les seules entrées dans un calcul ab initio sont des constantes physiques. [5] Les méthodes de chimie quantique ab initio tentent de résoudre l'équation électronique de Schrödinger en fonction des positions des noyaux et du nombre d'électrons afin de fournir des informations utiles telles que les densités électroniques, les énergies et d'autres propriétés du système. La possibilité d'exécuter ces calculs a permis aux chimistes théoriciens de résoudre une série de problèmes et leur importance est mise en évidence par l'attribution du prix Nobel à John Pople et Walter KOHEN [6].

ABINIT est un programme de simulation. Il est développé par Xavier Gonze et Jean-Michel Beuken de l'unité de Physico-chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique. C'est un logiciel en source qui emploie la DFT [7], pour simuler les propriétés des solides (structurales, thermodynamiques, électroniques, élastiques) la structure de bande, la densité d'états, les densités de charge, ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des points P_{oints} et l'énergie de coupure E_{cut} et pseudo-potential [8] dans la première zone de Brillouin.

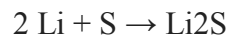
IV.1.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons utiliser la méthode à principe est pseudo-potential et ondes planes [9], pour calculer les propriétés structurales du composé Li_2S . La disponibilité des données expérimentales pour ce dernier permettant alors de juger de la précision de nos calculs.

La détermination des propriétés structurales c'est la première étape importante qui précède l'obtention par calcul des propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques,...) d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant l'approximation de gradient général GGA [10].

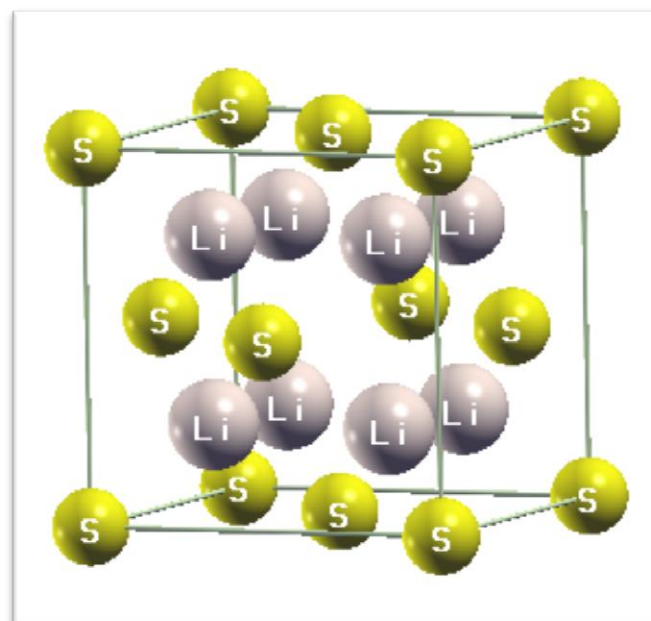
IV.1.2.Détails des calculs :

Le sulfure de lithium est le composé inorganique de formule Li_2S . Il cristallise dans le motif anti-fluorite, décrit comme le sel $(\text{Li}^+)_2\text{S}^{2-}$. Dans l'air, il s'hydrolyse facilement pour libérer du sulfure d'hydrogène (odeur d'œuf pourri)[11], Le sulfure de lithium est préparé en traitant le lithium avec du soufre. Cette réaction est commodément induite dans l'ammoniac anhydre. [12].



La représentation de cette structure plus appropriée est montrée ci-dessous où huit cellules unitaires cubiques est composée de douze (12) atomes avec des atomes $\text{S}^{2-}(0,0,0)$ occupant CFC et chaque atome S est entouré de huit(8) atomes de Li^+ aux positions $(\pm 1/4, \pm 1/4, \pm 1/4)$ occupent les centres de quatre de ces petits cubes tetrahedral d'une manière ordonnée cela peut être clairement vu sur la figure(II.1).

Les électrons de valence inclus dans le calcul des atomes Li et S sont respectivement $1\text{S}^2 2\text{S}^1$ (3 électrons de valence), et $3\text{S}^2 4\text{P}^4$ (6 électrons de valence), l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques est remplacée par les pseudo-potentiels.



FigureIV.1 : La structure cristalline Li_2S anti-fluorite.

Pour le choix de pseudo-potentiel on a utilisé l'approximation du gradient générale (GGA) pour les pseudo-potentiels (GGAHartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH)) et (GGA Fritz-Haber-Institut (FHI)) pour les deux éléments (Li) et (S) on utilisant la base de données des pseudo-potentiels de la page web du code de calcul ABINIT [13], implanté dans la théorie de la fonctionnelle de densité). On a calculé le paramètre de réseau a et le comparer à la valeur expérimental, $a_{\text{exp}} = 5.708 \text{ \AA}$. Pour le GGA-FHI On trouve $a_{\text{fhi}} = 5.6419 [\text{Å}]$ tandis que pour GGA-HGH cette valeur est $a_{\text{hgh}} = 5.708 \text{ \AA}$.

D'Après les calculs obtenus et la comparaison, nous concluons que GGA-HGH est plus approprié à ce travail.

Pour déterminer la propriété structurales, on utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA HGH pour le composé Li_2S et on a utilisé les pseudo-potentiels disponibles au site Web d'Abinit sans aucune modification. Pour ce calcul, la méthode onde planes et pseudo-potential (PP-PW) est employée.

IV.1.3. Test de convergence :

Nous procédons aux ajustements suivants :

- un choix sur l'énergie de coupure (cutoff energy) E_{cut} pour assurer la convergence de l'énergie total E_T fixer la taille de la base d'ondes planes utilisées dans le calcul.
- le nombre de point k suffisamment nombreuse et bien placés dans la premier zone de Brillouin (variant de $1 \times 1 \times 1$ jusqu'à $8 \times 8 \times 8$, en fixant l'énergie de l'énergie de coupure), nous avons tracé la courbe (voir la Figure IV.3) de l'énergie totale en fonction du nombre de points k , on choisi une grille de $(4 \times 4 \times 4)$ qui assure une précision 0.001 eV qui sera suffisante pour le reste de nos calculs.
- pour l'énergie de coupure nous avons fixé la grille $(4 \times 4 \times 4)$ et on changé l'énergie de coupure, nous avons tracé la courbe l'énergie total en fonction de l'énergie de coupure voir la Figure IV.3. On remarque que l'énergie totale converge lorsque l'énergie de coupure égale 110 Hartree , avec une précision 0.001 eV .

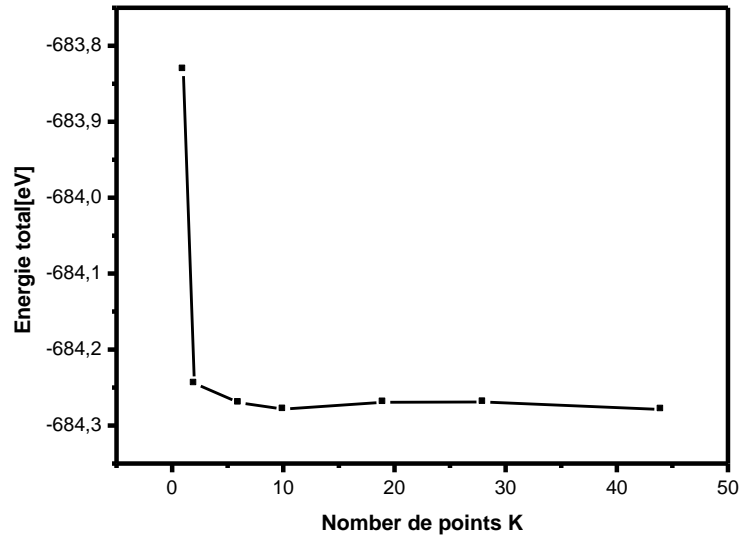


Figure IV.2 : la variation de l'énergie totale en fonctions du nombre des points spéciaux.

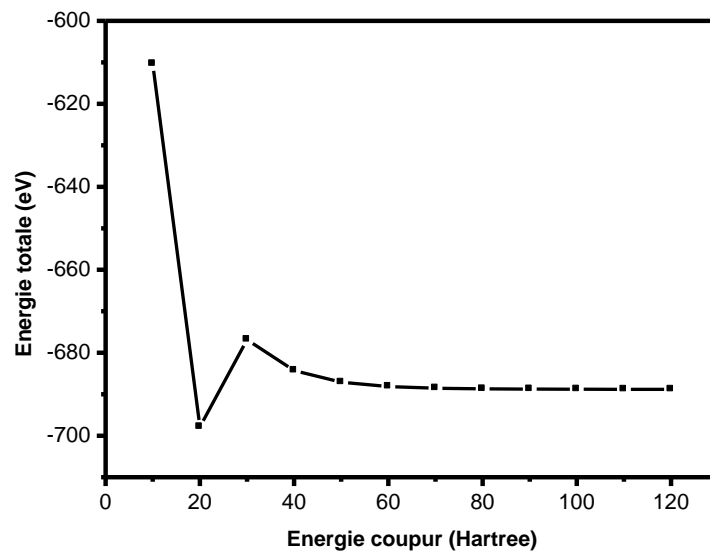


Figure IV.3 : la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie E_{cut} .

IV.1.4. Propriétés structurales :

Nous calculons l'énergie totale à travers le code Abinit pour plusieurs valeurs du paramètres du réseau prises au voisinage de la valeur expérimentale, Ensuite, nous calculons le volume de maille élémentaire pour chaque valeur du paramètre du réseau donné par :

$$V = \frac{a^3}{4} \dots\dots\dots(IV.1)$$

Nous traçons la courbe d'énergie en fonction de volume à travers le programme informatique origine figure(II.2) , en ajustant l'énergie totale par rapport à la courbe de l'équation d'état de Murnaghan [6], cette équation a la forme suivant :

$$E(v) = E(v_0) + \frac{\beta_0 v}{\beta'_0} \left[\frac{(v_0/v)^{\beta'_0}}{\beta'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{\beta_0 v_0}{\beta'_0 - 1} \dots\dots\dots(IV.2)$$

$E(v)$:l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la maille élémentaire V .

$E(v_0)$:l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la maile élémentaire a pression nulle.

Où β_0 le module de compressibilité, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression β'_0 .

Le paramètre de réseau d'équilibre a est défini par le minimum de la courbe $E_{total}(v)$,et le module de compressibilité β est déterminée par :

$$\beta = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots(IV.3)$$

On remarque que à chaque fois le volume augmente l'énergie diminue jusqu'un $V_{min}=315$ l'énergie augmente.

Alors le résultat obtenu pour le paramètre de réseau est Presque égal à la valeur expérimentale [14] avec une erreur relative de 0.007% , le module compressibilité et inférieur celles résultats expérimentaux avec une erreur de 13.034% [15], et la dérivée avec β'_0 l'énergie total $E(V)$, Il n'y a pas de valeurs expérimentales ,les valeurs obtenus dans GGA sont résumés dans le tableau (IV.1)

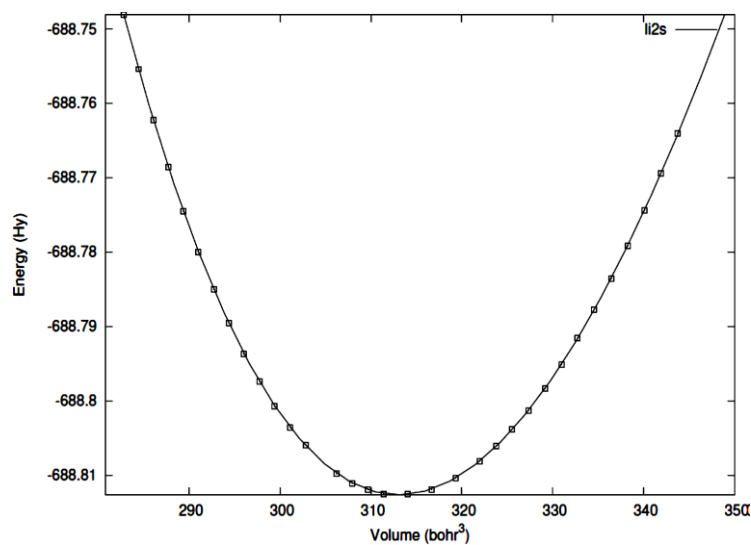


Figure (IV.4):La variation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire(Li_2S) dans l'approximation GGA.

| | a_0 [Å°] | β_0 [G Pa] | β'_0 | E[eV] |
|---------------------|--|--|----------------------|-----------|
| Valeur théorique | 5.704 ^a | 40.43 ^a | 3.83287 ^a | -688.8126 |
| Valeur expérimental | 5.708 ^b | 45.7 ^c | – | – |
| Autre calcul | 5.715 ^e 5.712 ^f | 40.43 ^e 46.95 ^{f,*} | 3.46 ^e | – |
| L'erreur | 0.007% | 13.034% | – | – |

a. ce travail.

b. Expt. [15].

c. Expt. [16].

e. Théor. [14].

f. Expt. [17].

* Estimé des résultants expérimentaux reports dans la référence [17].

Tableau. IV.1. Le paramètre de réseau calculé, le module de compressibilité et sa dérivée de Li_2S .

IV.2. Propriétés électroniques :

les calculs des structures de bandes par Abinit [18] sont effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans le cadre de la GGA combinée à la méthode des pseudo-potentiels avec une base d'onde planes (PPW), nous avons calculé à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, les structures des bandes électronique et leurs densité d'états électroniques totales (TDOS).

IV.2.1. Structures des bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bande de conduction la séparation entre la plus haute et la plus basse des bandes de valences et conduction respectivement est interdite ou gap E_g . Le tableau suivant représente le calcul de cette énergie en fonction de la pression:

| P (GPa) / E_g (eV) | $E_{\Gamma-\Gamma}$ | $E_{\Gamma-X}$ | $E_{\Gamma-L}$ |
|----------------------|---------------------|----------------|----------------|
| P=0 | 4.23488 | 3.42938 | 6.02348 |
| P=2 | 4.43969 | 3.37544 | 6.22582 |
| P=4 | 4.64356 | 3.34209 | 6.40475 |
| P=6 | 4.82712 | 3.30881 | 6.56351 |
| P=8 | 4.99423 | 3.27572 | 6.57371 |
| P=10 | 5.14787 | 3.2431 | 6.56934 |

Tableau. IV.2. L'énergie des gaps $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ à différentes pressions.

Nous avons tracé la structure de bandes du composé Li_2S en utilisant l'approximation GGA (la figure IV.5) avec le paramètre de maille optimisé obtenu par le calcul précédent.

Tous les semi-conducteurs, se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et états libres de la bande de conduction ; l'énergie maximale de bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X ce composé est un semi-conducteur à gap indirect.

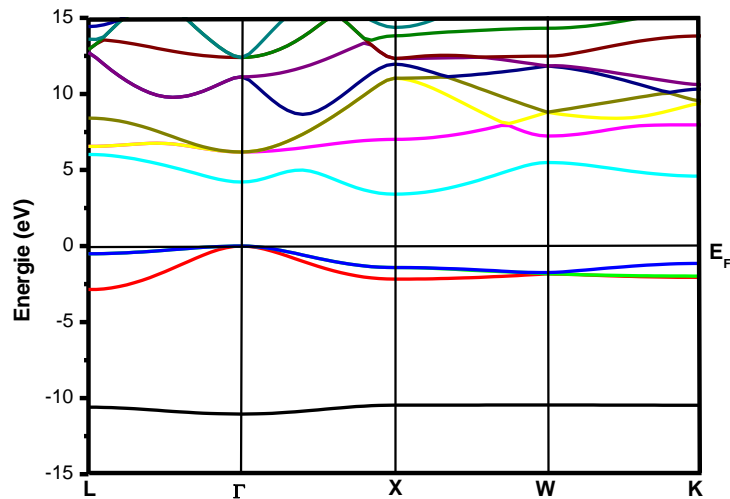


Figure IV.5 : structure des bandes de Li_2S .

IV.2.2. Densité d'états :

La densité des états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie électronique dans les bandes de valence et conduction [19]. Pour mieux comprendre la structure des bandes, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de liaison. Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparait comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bande sur toute la zone de Brillouin, et par seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états, totaux et partiels, du composé Li_2S ont été calculées par l'approximation GGA, les résultats de nos calculs sont les résultats de nos calculs

Sont représentés sur les figure IV.6, la figure IV.7 et la figure IV.8.

Dans la densité d'états totale de Li_2S on remarque le grand premier pic (autour la valeur d'énergie -10 eV) est due aux électrons (s) de l'atome S ; le deuxième pic situé dans l'intervalle [-3 ;0] est due aux électrons l'états (p) de l'atome S ; le troisième pic apparait dans

l'intervalle [3.65;8] est due aux électrons (p) de l'atome Li2. ces électrons ne participent pas effectivement aux liaisons chimiques ils sont aussi moins affecté par le cristal ce qui explique l'aplatissement des bandes autour ces énergie.

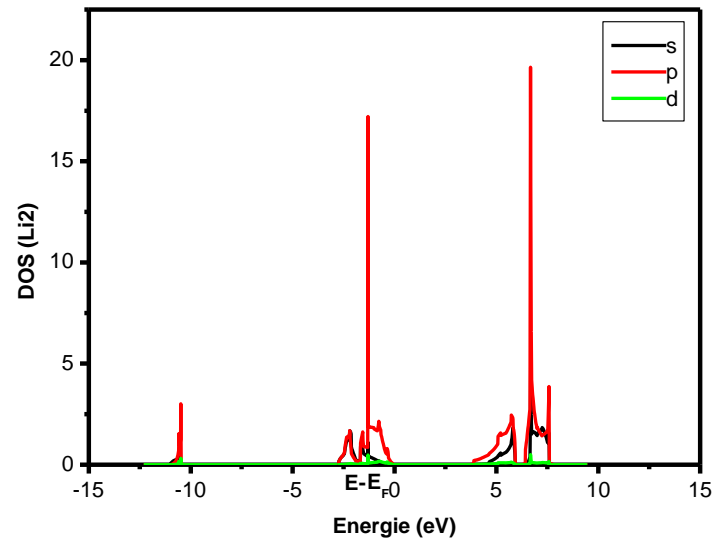


Figure IV.6 : la densité d'états partielle de Li₂.

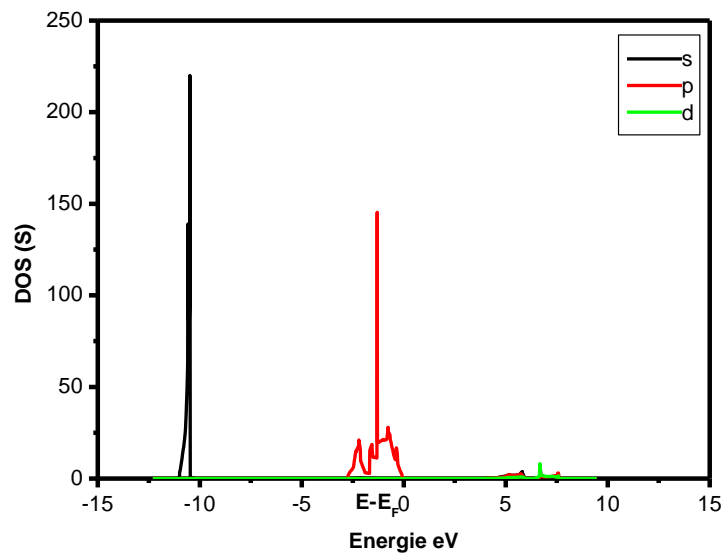


Figure IV.7 : la densité des états partiels de S.

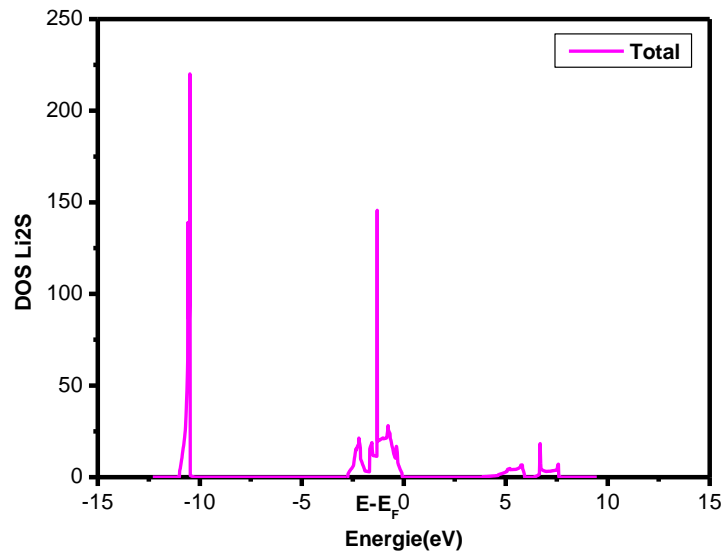


Figure IV.8: La densité d'états totale de Li₂S.

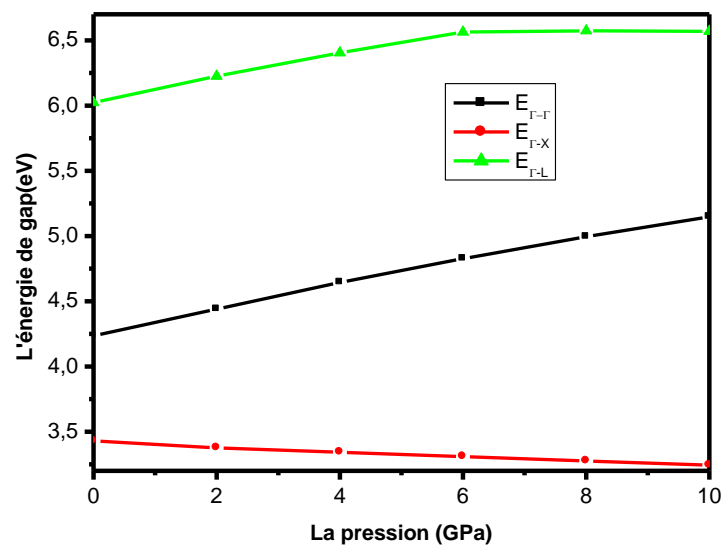


Figure IV. 9: la variation des énergies des gaps en fonction de pression.

Les gaps d'énergie indirects obtenus en fonction de la pression, sont rassemblés dans la Tableau IV.2.

Le gap fondamental E_{Γ}^{Γ} présente une valeur de 4.23eV, le gap d'énergie indirect E_{Γ}^L égale à 6.023 eV, ainsi que le gap d'énergie indirect E_{Γ}^X égale à la valeur 3.429 eV, l'énergie fondamentale E_{Γ}^{Γ} et l'énergie indirect E_{Γ}^L augmentent avec l'augmentation de la pression. par contre le gap indirect E_{Γ}^X diminue en fonction de la pression.

IV.3. Propriétés thermodynamiques :

Pour étudier les propriétés thermodynamiques de Li_2S , nous appliquons le modèle quasi-harmonique de Debye[20], de la mise en œuvre dans le programme de calcul Gibbs élaboré par Blanco[21].est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$.L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz A_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $G^*(V;P;T)$ est exprimée comme suit :

$$G^*(V;P;T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V);T] \dots \dots \dots \text{(II.4)}$$

$E(V)$:est l'énergie totale par cellule unitaire.

PV :la condition de pression hydrostatique constante.

$\theta_D(V)$: est la température de Debye.

A_{vib} : est l'énergie libre de Helmholtz vibratoire. Conformément à le quasi-harmonique modèle Debye de la densité des états de phonons, on peut écrire [22].

$$A_{\text{vib}}(\theta_D;T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \dots \dots \dots \text{(II.5)}$$

n : est le nombre d'atomes par unité formulaire.

K_B :est le constant de Boltzmann.

$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$:représente l'intégrale Debye .

IV.3.1. la capacité calorifique à volume constante et la pression constante :

Connaitre la capacité calorifique de la matière fournit non seulement un élément clé de ses propriétés vibrations, mais il est également nécessaire dans de nombreuses applications [23].

Pour un solide, la capacité calorifique à volume constant C_V se définit comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température à volume constant.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température de Li_2S à pression nulle et à l'effet de pression est schématisée dans la figure IV.10. On constate que lorsque $T < 350$ K, la capacité calorifique C_V dépend fortement de la température et de la pression. Alors que pour des températures $T > 350$ K, la capacité calorifique C_V tend vers la limite de Dulong-petit[24]. Pour cette gamme de température l'effet de pression sur C_V est faible, conduit à des très proches valeurs de C_V pour différentes valeurs de la pression.

D'après ce résultat, C_V est complètement indépendante de la masse atomique ou de la constante de rappel. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température à $T > 350$; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons, par contre aux températures suffisamment basses, C_V augmente rapidement avec T , elle est proportionnelle à T^3 [25].

Ainsi que la variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température la figure (IV.11) à pression nulle et à l'effet de pression, lorsque la température augmente, la variation de C_P sont similaires à celles C_V de précisément aux basses températures. Aux hautes températures, la capacité calorifique à pression constante C_P se comporte différemment par rapport C_V , elle ne tend pas vers une valeur constante. L'effet de la pression sur la capacité calorifique à pression constante C_P est similaire à celui de capacité calorifique à volume C_V constant.

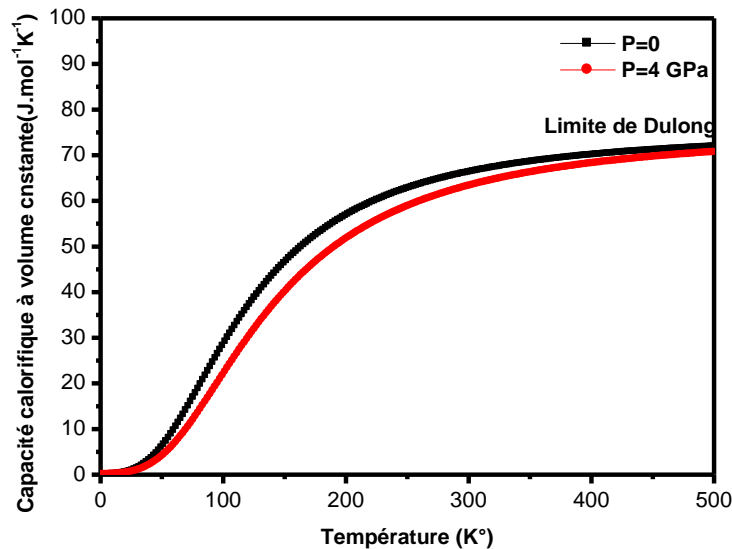


Figure IV.10 : la variation de la capacité calorifique à volume constant C_V

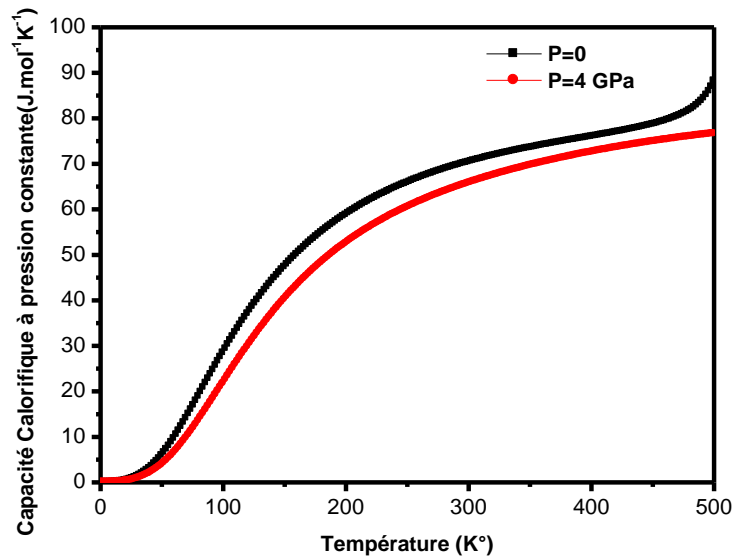


Figure IV.11 : La variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température.

IV.3.2. L'entropie du système S :

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température est présentée sur la figure IV.12. A une pression donnée, l'entropie S augmente fortement lorsque la température augmente; et diminue légèrement avec l'augmentation de la pression à une température donnée.

à pression nulle, on observe que l'entropie S commence avec une valeur nulle pour $T=0\text{K}$ puis elle augmente rapidement pour atteindre sa valeur 110 (J/mol K). mais à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$).

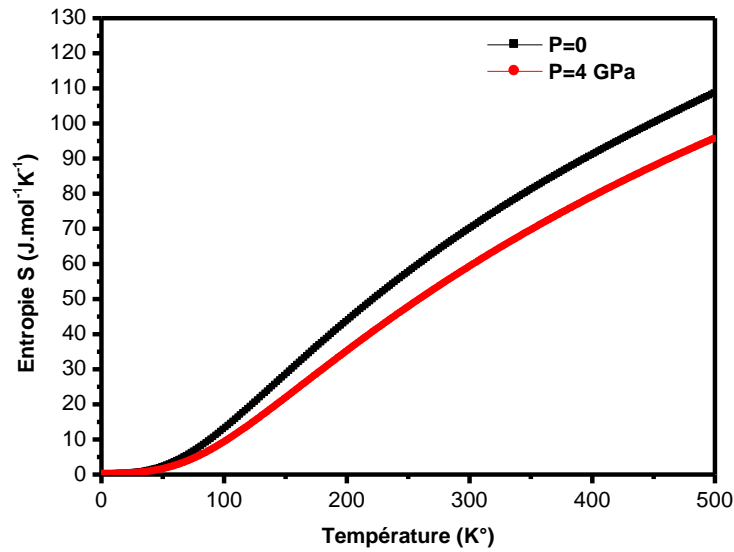


Figure IV.12 :La variation de l'entropie S en fonction de la température.

IV.3.3. Variation du Paramètre de maille en fonction de la température :

Dans la méthode d'ABINIT nous calculons le paramètre de maille à pression appliquée à valeur différentes et la module de compressibilité β_0 et sa dérivé β_0' avec paramètre de maille a_0 à pression nulle à travers l'équation expérimentale suivante :

$$a(P) = a_0(P_0) \left(1 + \frac{\beta' P}{\beta} \right)^{-1/3\beta'} \dots\dots\dots(IV.6)$$

Sous l'effet de la température a_0 à pression nulle devient une fonction de la température ainsi que β_0' et β_0 .

Grâce aux les valeurs obtenues nous avons tracé la courbe de paramètre de maille en fonction de la température les résultats sont représenté dans la figure (IV.13).

On remarque que le paramètre de maille augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Le taux d'augmentation est très faible dans la gamme de température de 0-100 K et le paramètre de maille presque constant dans ce l'intervalle, et pour des températures supérieures à 100 K ce paramètre augment avec la température donnée , par contre lorsque la pression augment, le paramètre de maille diminue pour une température donnée.

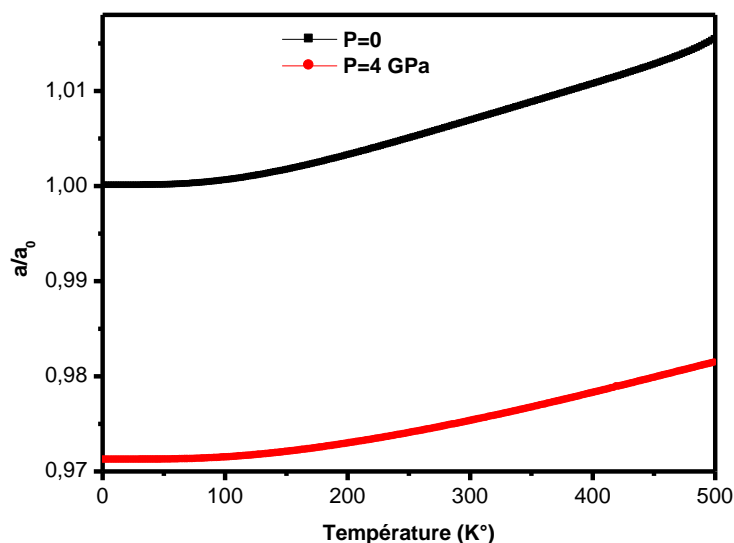


Figure IV.13 :La variation de paramètre de maile en fonction de température.

IV.3.4. Module de compressibilité :

La figure (IV.14) est représenté la variation de module de compression en fonction de la température pour Li_2S à pression nulle et à l'effet de pression, nous notons à partir de cette figure que le module de compressibilité reste presque constant dans l'intervalle [0-150], puis décroît graduellement en fonction de la température. Pour des $T > 150\text{k}$ à pression nulle est décroît linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'un la valeur 0.6, à l'effet de pression le taux d'augmentation est très faible.

La dépendance en température du module de compressibilité β_0 reflète partiellement les interactions anharmoniques dans les solides.

En effet, pour un cristal purement harmonique, β_0 est indépendant de la température. pour une bonne compréhension de l'effet de la pression et de la température sur les propriétés structurales,. Nous notons que le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température, cependant, il augmente de façon monotone en augmentant la pression appliquée.

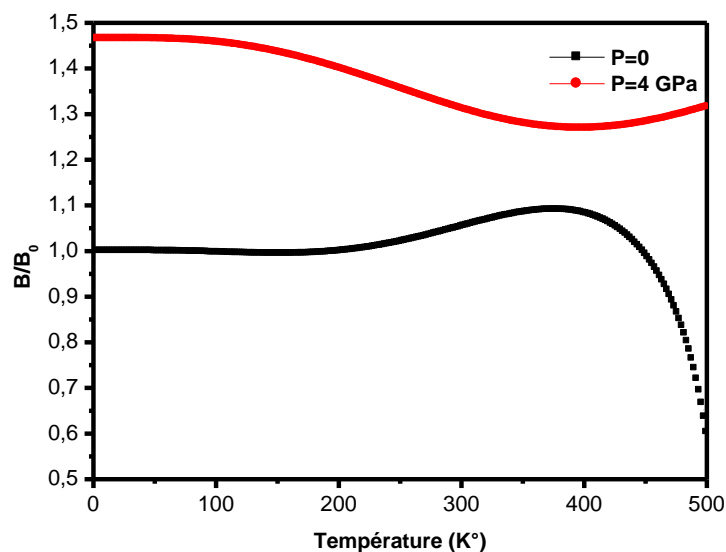


Figure IV.14: La variation du module de compressibilité de Li_2S en fonction de température.

IV.3.5. Coefficient de dilatation thermique :

Tout les solides sont formé des atomes qui possèdent des thermiques et qui vibrent autour de position moyenne. Ces vibrations dépendent premièrement de la température, ainsi que du potentiel créé par les atomes environnants[26].

A basse température, les potentiels de $T=0$ K, les atomes restent centrés sur leur position moyenne r_0 . Ce n'est plus le cas pour des T élevées : l'anharmonicité des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique [26].

Le coefficient de dilatation α mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre (la pression ou la température). Comme α a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire[26].

On étudiant l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α du composé Li_2S à différentes valeurs de pression sont illustrées dans la figure IV.15.

nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de température jusqu'à la température 200 K. À partir de $T > 200$ K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de température et devient presque

linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P=0$ GPa ; où Le coefficient de dilatation thermique augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'il soit presque stabilisé sur l'intervalle [300-450] puis augmente rapidement à $t>450$.

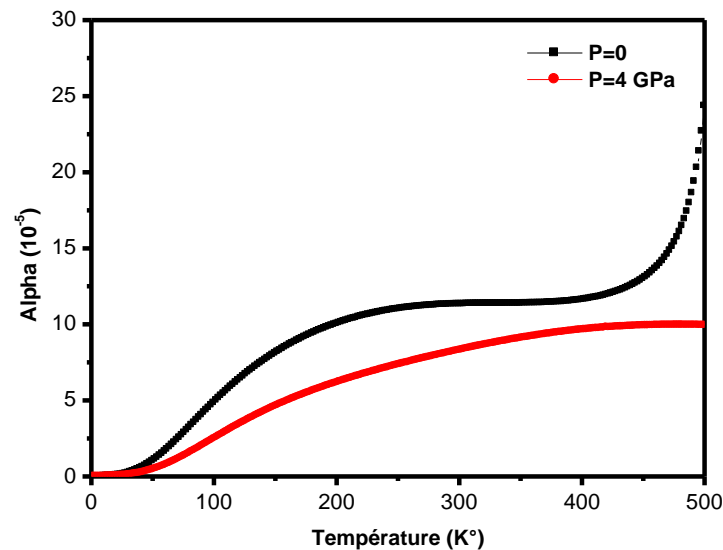


Figure IV.15 : variation du coefficient α en fonction de la température.

IV.4. Propriétés élastiques :

IV.4.1. Introduction :

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale.

Les propriétés élastiques d'un matériau dépendent de ces constantes élastiques. Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide.

En particulier elles fournissent des informations sur la stabilité la rigidité et l'anisotropie des matériaux l'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase.

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformation et contraintes cependant, la

formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19^{ème} siècle où Navier 1821 a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre. Il a développé la notion de déformation en un point.

Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie.

Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis.

Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes[27]

Dans le cas des petites déformations, la loi de Hooke s'applique et elle s'énonce comme suit :

$$\sigma_{ij} = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j, j \dots\dots\dots(\text{IV.6})$$

ε_j sont le tenseur de la déformation.

C_{ij} sont appelés les modules d'élasticité, ou les constantes élastiques.

σ_j représentant quant à eux les composantes du tenseur des contraintes.

IV.4.2. Calcul des constants élastiques a pression nulle:

Dans ce travail, nous allons étudier les constantes élastiques à pression nulle et sous pression pour Li_2S , un cristal cubique possède seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{22} et C_{44} , dont chacun représente trois constantes égales :

$$(C_{11} = C_{22} = C_{33} ; C_{12} = C_{13} = C_{31} ; C_{44} = C_{55} = C_{66}).$$

sont déterminées grâce à l'utilisation des méthodes de premier principe basées sur la DFT implémentée dans le codes ABINIT dans l'étude des propriétés élastiques des composés inorganiques est maintenant bien établie [28,29] les résultats obtenus sont représentés dans le tableau Tableau(IV.3).

| C_{11} | C_{12} | C_{44} |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| 92 ^a | 22 ^a | 36 ^a |
| 65.4 ^b | 20.9 ^b | 31.9 ^b |
| 94.41 ^c | 23.31 ^c | 34.51 ^c |
| 94.1 ^d | 13.9 ^d | 34.9 ^d |

- a. ce travail
- b. Expt. [30, 31].
- c. Theor. [32].
- d. Theor. [33].

Tableau IV.3 : les constantes élastique C_{11} , C_{12} , C_{44} de Li_2S

Nous observons que nos résultats sont en bon accord avec l'expérimental [30,31]. De plus, ils s'accordent généralement avec les calculs [33] utilisant la combinaison quantique Hartree-Fock d'orbitales atomiques et Khachai.[32] en utilisant la méthode 'all électrons' des ondes planes augmentées linéairement.

Les critères de la stabilité mécanique d'un système cubique, sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\
 C_{11} - C_{12} &> 0 \\
 C_{44} &> 0 \\
 C_{11} &> 0
 \end{aligned}$$

Et le module de compression β doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement C_{44} et la constante de cisaillement C_s

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \dots\dots\dots (IV.7)$$

Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [34] :

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \dots\dots\dots (IV.8)$$

A=1 pour un cristal isotropie et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie.

A<1 le cristal est plus rigide le long de la direction <100> du cube.

A>1 il est plus rigide le long des axes <111>[35].

A partir des constantes élastique en peut calculer la compressibilité β , les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \dots \dots \dots (IV.9)$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \dots \dots \dots (IV.10)$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \dots \dots \dots (IV.11)$$

$$\nu = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \dots \dots \dots (IV.12)$$

IV.4.3. L'effet de pression :

Dans cette partie, nous précisions l'évolution des modules d'élasticité sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée. L'importance de ces modules tient à qu'ils décrivent complètement les propriétés élastiques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations. Les constantes élastiques des solides sont des paramètres importants peut décrire la réponse à un stress macroscopique appliqué.

A partir des calculs des modules d'élasticités les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (IV.4).

| P (GP a) | β | G | E | ν | A | β/G |
|----------|---------|---|--|--|--------|-----------|
| 0 | 45.3333 | 35.5966 ^a 34.57 ^c | 84.63696 ^a 83.08 ^c | 0.1837 ^a 0.157 ^b 0.18 ^c | 1.0140 | 1.273529 |
| 2 | 49.3333 | 37.98 | 90.623938 ^a 107.821 ^b | 0.1899 ^a 0.205 ^b | 1.0958 | 1.2989 |
| 4 | 54 | 40.1138 ^a 51.293 ^b | 96.4571 ^a 24.793 ^b | 0.2063 ^a 0.216 ^b | 1.1351 | 1.3453 |
| 6 | 58.6666 | 41.7108 ^a 73.236 ^b | 100.4073 ^a 180.398 ^b | 0.2163 ^a 180.398 ^b | 1.1733 | 1.4065 |
| 8 | 63.3333 | 43.2795 ^a 75.424 ^b | 104.115 ^a 187.798 ^b | 0.2216 ^a 187.798 ^b | 1.2110 | 1.4633 |
| 10 | 67.6666 | 44.6222 ^a 74.145 ^b | 107.8486 ^a 187.687 ^b | 0.2273 ^a 187.687 ^b | 1.2307 | 1.5164 |

a. ce travail.

b.theor [36].

c.theor [37].

Tableau IV.4 :Le Module de compressibilité β , les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson ν de Li2S.

Dans la pression nulle les modules d'élasticités G, E et ν sont proches des autres calculs[37] à l'effet de pression ces modules sont inférieures par rapport à la référence [36].

La variation des constantes élastiques et le rapport β/G en fonction de la pression est schématisée dans la figure (IV.16) et la figure (IV.17). On remarque que les constantes élastiques augmente linéairement avec la pression, le rapport β/G augmente quasi-linéairement avec la pression. Par conséquent les constantes élastiques et les modules d'Young et de cisaillement E et G, et le module de compressibilité β , ainsi que le coefficient de Poisson, sont affectés par la pression.

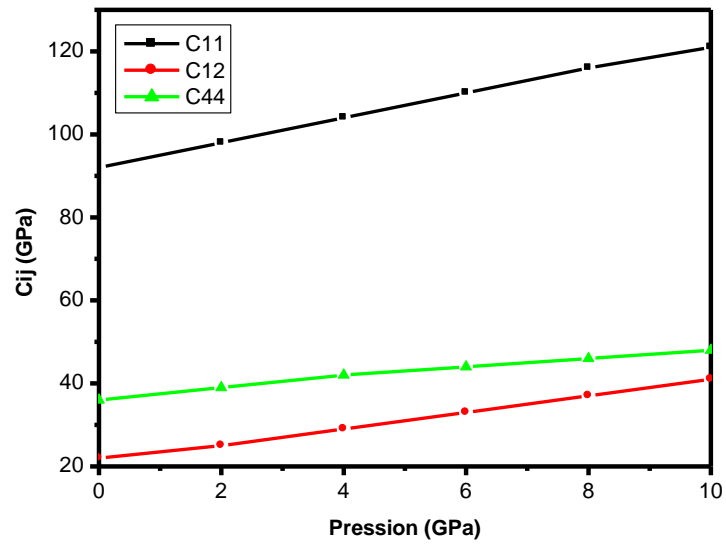


Figure IV.16: la variation des constantes élastique en fonction de pression.

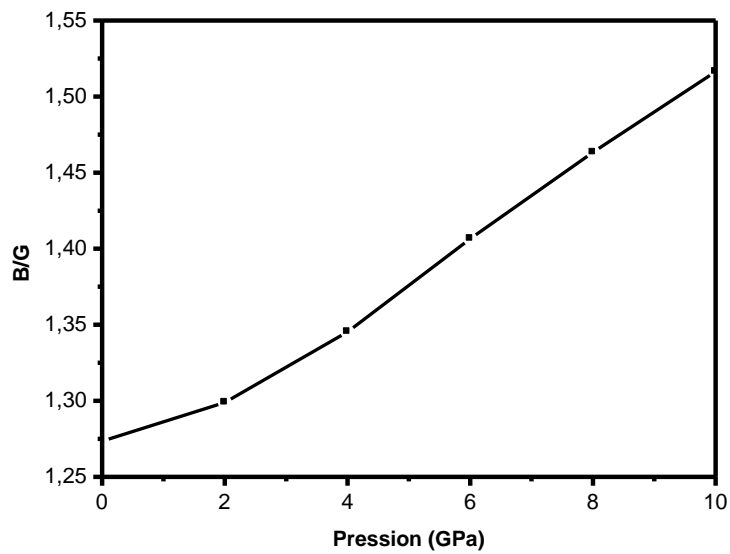


Figure IV.17 : Variation du rapport B/G en fonction de pression.

Référence :

- [1] Levine, Ira N. (1991). Quantum Chemistry. Englewood Cliffs, New jersey: Prentice Hall. pp. 455–544. ISBN 0-205-12770-3.
- [2] Parr, Robert G. "History of Quantum Chemistry".
- [3] Parr, Robert G.; Craig D. P.; Ross, I. G (1950). "Molecular Orbital Calculations of the Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction included". Journal of Chemical Physics. **18**(12):1561-1563. Bibcode:1950JChPh.18.1561P. doi:10.1063/1.1747540.
- [4] Parr, R. G. (1990). "On the genesis of a theory". Int. J. Quantum Chem. **37** (4): 327–347. doi:10.1002/qua.560370407.
- [5] Leach, Dr Andrew (2001-01-30). Molecular Modelling: Principles and Applications (2 ed.). Harlow: Prentice Hall. ISBN 9780582382107.
- [6] Friesner, Richard A. (2005-05-10). "Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 102 (19): 6648-6653 . Bibcode :2005PNAS .102.6648F. doi: 10.1073/pnas.0408036102 . ISSN 0027 8424 . PMC 1100737 . PMID 15870212.
- [7] P.Hohenberg,W.Kohn,Phys.Rev136 (1964) B864.
- [8] N. Troullier, J.L.Martins, Phys.Rev,B43(1991) 1993.
- [9] P.Y. Yu and M. Cardon Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, Springer-Verlag (2001).
- [10] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A.Arais.
- [11] Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. (1997). Chemistry of the Elements (2nd Edn.), Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4.
- [12] Rankin, D. W. H. (1974). "Digermanyl Sulfide". Inorg. Synth. **15**: 182-84. doi: 10.1002/9780470132463 . ch40. ISBN 978-0-470-13246-3.
- [13] Warren E. Pickett, Computer Physics Rapport 9, (1989) 115.
- [14] H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, A. Haddou, Ali H. Reshak, B. Amrani, D. Rached, B. Soudini, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009) 095404.
- [15] E. Zintl, A. Harder and B. Dauth, Z. Elektrochem. 40 (1934) 588.
- [16] W. Büehrer, F. Altorfer, J. Mesot, H. Bill, P. Carron, H.G. Smith, J. Phys. Condens. Matter 3 (1991) 1055

- [17] B. Bertheville, H. Bill, H. Hagemann, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 2155.
- [18] The ABINIT Computer code is a common project of the University Catholique de Louvain Corning Incorporated, and other contributors. Available online at [hTTP://www.abinit.org](http://www.abinit.org).
- [19] Z. Noubakhsh, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 698.
- [20] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, (1988).
- [21] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commune.* 158 (2004) 57.
- [22] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [23] Ben-Hai Y and Dong C 2011 *Chin. Phys. B* 20 030508
- [24] Petit, A. T. Dulong, P. L. *Ann. Chin. Phys* 10(1819) 395
- [25] Debye, P. *Ann. Phys* 39 (1912) 789.
- [26] S. Lamraoui, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [27] Ahmed Gueddouh Thèse magister : Université de Laghout 2009.
- [28] P.T. Jochym, K. Parliński, P. Krzywiec, *Comput. Mater. Sci.* 29, 414 (2004).
- [29] U.D. Wdowik, K. Parliński, A. Siegel, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 1477 (2006).
- [30] Bertheville B, Bill H and Hagemann H 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* 10 2155.
- [31] Zintl E, Harder A and Dauth B 1934 *Z. Elektrochem.* 40 588.
- [32] Khachai H, Khenata R, Bouhemadou A, Haddou A, Reshak A H, Amrani B, Rached D and Soudini B 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* 21095404.
- [33] Lichanot A, Aprà E and Dovesi R 1993 *Phys. Status Solidi b* 177 157.
- [34] Zener C. *Elasticity and inelasticity of metals*. Chicago:University of Chicago Press (1948) .
- [35] New nham Robert E. *Properties of materials; anisotropy, symmetry, structure*. New York: Oxford University Press (2005).
- [36] B. Bahloul et al. / *Computational Materials Science* 86 (2014) 49–56
- [37] H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, Ali H. Reshak, A. Haddou, M. Rabah, B.Soudini, *Solid State Commun.* 147 (2008) 178–182.

Conclusion générale :

L'étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes, implantés dans le code de calcul Abinit, a été entreprise dans le but de calculer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du composé semiconducteur Li_2S

Les conclusions obtenues de ce travail sont :

- Les paramètres structuraux tels que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée ont été calculés dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats sont en raisonnable accord avec les données théoriques disponibles dans la littérature.
- Nous avons étudié l'évolution de certaines grandeurs physiques en fonction de la température tel que le paramètre de cristallin, et certaines fonctions thermodynamiques telles que : l'entropie, la capacité calorifique à volume constant C_V et la capacité calorifique à pression constante C_P .
- L'étude de la structure des bandes montre l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X le composé Li_2S est un semi conducteur à gap indirect. Les valeurs calculées des gaps d'énergie en utilisant GGA sont en général sous-estimées par rapport à l'expérience, nous avons calculé et analysé la densité d'état partielle (PDOS) et totale (TDOS). Notons que les gaps énergétiques E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^L et E_{Γ}^X varient d'une manière non linéaire en fonction de la pression hydrostatique appliquée.
- Les constantes élastiques calculées pour Li_2S sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes théoriques. Les modules d'Young et de cisaillement E et G , et le module de compressibilité β , ainsi que le coefficient de Poisson, sont affectés par la pression.

Résumé :

Nous avons effectué des calculs de premier principe dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques du semi-conducteur de sulfure de lithium Li_2S . Nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation. Les résultats de notre simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et les travaux théoriques disponibles. Nous avons calculé les propriétés thermodynamique à l'aide du modèle de Debye implémenté dans le programme Gibbs.

Mots Clés : la méthode de pseudo-potential, DFT, Li_2S , Thermodynamique, Gibbs, modèle de Debye.

Abstract:

We performed first-principle calculations to study the structural, electronic, elastic properties of Li_2S lithium sulfide semiconductor. We used the pseudo-potential and plane wave method as part of the density functional theory (DFT). In this approach, the approximation of the generalized gradient PBE-GGA was used for the treatment of the exchange and correlation potential. The results of our simulation are in good agreement with the experimental results and the theoretical works available. We calculated the thermodynamic properties using the Debye model implemented in the Gibbs program.

Key words: The pseudo-potential and onde plane method, DFT, Li_2S , Thermodynamics, Gibbs, Debye model.

المخلص:

أجرينا حسابات نظرية بحتة لدراسة الخصائص الهيكلية و الالكترونية و المرونية لشبه الموصل Li_2S استخدمنا طريقة الكمون الزائف والأمواج المستوية باستعمال نظرية تابعة الكثافة DFT . في هذا النهج استخدمنا تقريب كثافة التدرج المعمم PBE-GGA وكانت نتائج المحاكاة جيدة مقارنة مع النتائج التجريبية والأعمال النظرية الأخرى المتاحة وحسبنا الخصائص الديناميكا الحرارية باستعمال نموذج Debye الذي يبنى عليه برنامج Gibbs.

الكلمات المفتاحية: نموذج Debye, Gibbs, الديناميكا الحرارية, Li_2S , DFT, الموجة الزائفة والمستوية .