



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Présenté par:

MERIGUI El hachmi

THEME

Etude Ab initio des propriétés physiques du composé Cu_2WS_4

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. BENMAKHLouF Abdenour	Maître de Conférences B	Président
Mr. MAABED Said	Maître –assistant A	Examineur
Mr. MEBARKI Hanifi	Maître –assistant A	Examineur
Mr. HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Encadreur

Année universitaire 2016/2017

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

A mon père et ma mère .

A mes frères Mohamed, Atallah, Hamza , Cherif, .

A mes sœurs Messaouda, Fatna et tous la famille.

A tous mes amis.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.

Et la prospérité de l'humanité.

El hachmi



Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH qui m'a aidé à réaliser ce travail. Je remercie mon encadreur Monsieur HALIT Mohamed Maître de Conférences A à l'université de Laghouat, pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur BENMAMAKHLOUF .A M.C.B à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur MAABED Said et monsieur MEBARKI HANIFI M.A.A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Nous remercions tous nos enseignants du Département des Sciences de la matière qui ont enrichit notre formation.

Enfin, nous tenons à adresser tous nous remerciements à nous parents et à tous nous collègues et amis.

Liste des symboles

\hat{H} : Hamiltonien du système (électrons-noyaux)	V_{XC} : potentiel d'échange et corrélation(XC) .
E : Energie totale propre du système.	V_H : Potentiel de Hartree.
Ψ : Fonction d'onde du système	T_0 :Energie cinétique du système sans interaction.
\hat{T}_N : Energie cinétique totale des noyaux	$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$: Energie d'échange et de corrélation, LDA par electron .
\hat{T}_e : Energie cinétique totale des électrons	$E_{xc}^{GGA}[\rho]$: Energie d'échange et de corrélation, GGA
\hat{V}_{e-e} : Energie potentielle de l'interaction entre les électrons	Ψ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour le $i^{ème}$ électron
\hat{V}_{N-N} : Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.	Ψ_N : Fonction d'onde nucléaire
\hat{V}_{N-e} : Energie potentielle de l'interaction noyaux-électrons	Ψ_e : la fonction d'onde électronique
\hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)	$\hat{V}_{eff}(\vec{r})$: Potentiel effectif
M_e : Masse de l'électron	[C]: Matrice des constantes élastique
M_N : Masse de noyaux	G : Module de cisaillement
H_i : Hamiltonien d'un électron.	G_V : Module de cisaillement de Voigt
U_i : L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).	G_R : Module de cisaillement de Reuss
$V_i(\mathbf{r})$: champ effectif de Hartree.	E_g : Gap d'énergie
ϵ_i : Energie d'un électron i.	η : Coefficient de Poisson
$V(\mathbf{r})$: Le potentiel moyen du cristal .	E : Module de Young
ρ_0 :La densité de l'état fondamental.	B : Module de rigidité
$F[\rho(\mathbf{r})]$: Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.	B' : Dérivé du module de rigidité
	E_{tot} : Energie totale
	N_{kpt} : Nombre de points k

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les systèmes cristallins et les 14 Réseaux de Bravais.....	06
Tableau III-1: Les paramètres de la maille, le groupe d'espace et les nombre atomiques du Cu ₂ WS ₄	36
Tableau III-2: Les valeurs de convergence de Cu ₂ WS ₄ BASE1.....	38
Tableau III-3: Les valeurs de convergence de Cu ₂ WS ₄ BASE2.....	38
Tableau III-4: Valeurs des paramètres optimisées du composé Cu ₂ WS ₄	40
Tableau III-5: Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé Cu ₂ WS ₄ (BASE1)..	42
Tableau III-6: Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé Cu ₂ WS ₄ (BASE 2)..	43
Tableau III-7: Largeurs de la bande interdite comparées à d'autres résultats.....	46
expérimentaux et théoriques du composé Cu ₂ WS ₄ pour la BASE 1 et la BASE 2.....	51
Tableau III-8: Tableau III.8: Résultats de l'analyse de population de Mulliken.....	53
Tableau III-9: les valeurs des Cij en (GPa) du Cu ₂ WS ₄ en LDA et B3LYP de deux BASE.....	55
Tableau III-10: Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (ν) pour Cu ₂ WS ₄ calculé par LDA et B3LYP..	56
Tableau III-11: Densité ρ (en g/cm ³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_m ; v_t ; v_l en m/s), et température de Debye (θ_D en K) . pour le composé Cu ₂ WS ₄	58
Tableaux III-12. les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [001] et [111].	59

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1: La structure tétragonale centrée sur le corps. type (A ₂ BX ₄)	05
Figure I-2: vue de la structure de Cu ₂ WS ₄ dans la direction le 110 Les tétraèdres WS ₄ sont présentés en vert, Les tétraèdres CuS ₄ sont représentés en bleu et les atomes de soufre sont indiqués en jaune.	07
Figure I-3: a Surface et b section transversal Voir les images SEM de Le Cu ₂ WS ₄	07
Figure I-4: Structure de bande de Cu ₂ WS ₄	08
Figure I-5: Structure de bande d'énergie : gap indirect - gap direct	09
Figure I-6: Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance interatomique.....	10
Figure I-7: Les composantes du tenseur des contraintes	11

Chapitre II

Figure II-1: Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.....	28
---	----

Chapitre III

Figure III-1: la structure cristalline des composés Cu ₂ WS ₄	36
Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Cu ₂ WS ₄ pour la BASE 1 LDA (a), B3LYP(b).....	42
Figure III-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Cu ₂ WS ₄ BASE 2 LDA(a) , B3LYB (b).....	42
Figure III-4: Structure de bandes de Cu ₂ WS ₄ (BASE 1) LDA (a) ; B3LYP(b)	44
Figure III-5: Structure de bandes de Cu ₂ WS ₄ (BASE 2) LDA (a) ; B3LYP(b)	45
Figure III-6: Densité d'états électroniques pour le composé Cu ₂ WS ₄ (BASE1) (LDA)....	47
Figure III-7: Densité d'états électroniques pour le composé Cu ₂ WS ₄ (BASE1) (B3LYP)	48
Figure III-8 : Densité d'états électroniques pour le composé Cu ₂ WS ₄ (BASE 2)(LDA)...	49
Figure III-9: Densité d'états électroniques pour le composé Cu ₂ WS ₄ (BASE 2) (B3LYP). 50	50

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I Généralités sur les propriétés physiques	
I.1. Introduction	05
I.2. Propriété physique des matériaux.....	05
I.2.1. Propriétés structurales.....	05
I.2.1.1. Réseaux de Bravais.....	06
I.2.1.2. Structure cristalline tétragonale A ₂ BX ₄	06
I.2.1.3 Définition de matériaux Cu ₂ WS ₄	07
I.3.2. Propriétés électroniques.....	08
I.3.2.1. Introduction	08
I.3.2.3. Structure de bande d'énergie électronique.....	08
I.3.2.4. Gap direct – Gap indirect.....	08
I.4.3. Propriétés élastiques.....	09
I.4.3.1. Introduction	09
I.4.3.2. Elasticité cristalline	10
I.4.3.3. Le tenseur de deformation	10
I.4.3.4. Le tenseur des contraintes	11
I.4.3.5. Relation contrainte-déformation.....	12
I.4.3.6. Les modules de rigidité	13
I.4.3.7. Formule des modules d'élasticité.....	14
I.4.3.8. Stabilité mécanique.....	15
I.4.3.9. Température de Debye.....	15
I.5. Conclusion	16
Références I.....	17
Chapitre II La méthode ab-Initio (DFT)	
II.1. Introduction.....	20
II.2. Equation de Schrödinger	20
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.2.2. Approximation de Hartree-Fok.....	22
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	23
II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	23

II.3.2. Les équation de Kohn-Sham	24
II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	25
II.4.1. Approximation de la densité local (LDA)	25
II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II.4.3. Fonctionnelle hybrides	27
II.5. résolution des équations de Kohn-Sham	27
II.6. Méthode de calcul.....	29
II.6.1. Choix d'une méthode de calcul DFT	29
II.7. Les fonctions de base	29
II.7.1. Fonctions de Slater.....	30
II.7.2. Fonctions gaussiennes	30
Références II.....	31

Chapitre III Résultats et discussions

III.1. Introduction	34
III.2 Le code CRYSTAL	34
III.3. Les details de calcul et les paramètres d'entrée	35
III.4. Propriétés structurales du composé Cu_2WS_4	36
III.4.1. Choix des fonctions de base	36
III.4.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin	37
III.4.3. convergence de l'énergie et NK-point.....	37
III.4.4- Optimisation des fonctions de base.....	38
III.4.5- Optimisation de la géométrie.....	39
III.4.6- Equations d'état EOS.....	40
III.5. Les propriétés électroniques du composé Cu_2WS_4	43
III.5.1. Structure de bandes	43
III.5.2. Structure de bandes électroniques.....	43
III.5.3. La densité d'états électronique.....	46
III.5.4. Analyse de population de Mulliken.....	51
III.6. Les propriétés élastiques	53
III.6.1. Introduction	53
III.6.2. Les constantes élastiques	54

III.6.3. Les modules d'élasticité.....	55
III.6.5. facteur d anisotropie.....	57
III.6.3. Température de Deby	58
III.6.4. Vitesses d'ondes élastiques.....	58
III.7. Conclusion.....	59
Références III.....	61
Conclusion générale	64

Introduction générale

La science des 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.

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques [1] pour leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique et des télécommunications, ou bien sur un plan purement fondamental [2].

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques [3].

Plusieurs méthodes de calcul ont été mises au point au cours de ces dernières décennies ,en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer les expériences très coûteuses .

Nous avons utilisé le code CRYSTAL09 pour les calculs des propriétés physiques des matériaux. Ce programme permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS, analyse de population de Mulliken), élastiques (les constantes élastiques...) du composé Cu_2WS_4

Le manuscrit est organisé comme suit:

Le premier chapitre dans la première partie ,donne quelques généralités sur les propriétés physiques du composé Cu_2WS_4

La deuxième partie est consacrée aux notions et lois de base des propriétés élastiques des solides cristallins.

Le deuxième chapitre, nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs .Au premier lieu, nous présentons la structure cristalline du matériau étudié et les détails de calcul.

Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé Cu_2WS_4 et nous comparons nos résultats avec ceux d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Références

- [1]. A.BOUMAZA. Thèse de Doctorat en physique de la matière. Université Badji Mokhtar Annaba (2014)
- [2]. S.OUDI. Thèse Doctorat en physique rayonnement. Université Badji Mokhtar –Annaba (2009)
- [3]. A.ROUABHIA. Thèse de Magister. Université d'Oran-Mohamed Boudiaf (2010)

Chapitre I

Généralités sur les propriétés physiques

I.1.Introduction

La pérovskite est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes ternaires mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Son nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ($CaTiO_3$)[1], découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792-1856). L'appellation pérovskite a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule ABX_3 où A et B sont des cations et X est un anion. Une famille importante de pérovskites est celle constituée par les oxydes ternaires de formule ABX_3 ($X = O$).

Les pérovskites peuvent ainsi présenter une grande variété de symétries différentes. De plus, on distingue deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

Les pérovskites simples

Ce sont les structures ABX_3 ($X= O$) dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$)

Les pérovskites complexes

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3} Nb_{2/3} O_3$, $PbSc_{1/2} Ta_{1/2} O_3$)

Il y a aussi une famille de formule A_2BX_4 sont également considérés comme des pérovskites[2]

Dans ce chapitre, nous allons rappeler des Propriétés physiques générales des matériaux

I.2. Propriété physique des matériaux

I.2.1. Propriétés structurales

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau [3].

Par définition, un cristal est un corps solide (minéral naturel homogène) de forme polyédrique, plus ou moins brillant, à structure régulière et formé d'un assemblage ordonné d'un grand nombre d'atomes de molécules ou d'ions. Selon leurs symétrie les cristaux se répartissent en sept réseaux nomes réseaux de Bravais.

I.2.1.1. Réseaux de Bravais

En 1845[4], Auguste Bravais définit les 14 réseaux de Bravais à partir des différentes combinaisons des éléments de symétrie cristalline. Il montra que les cristaux peuvent se répartir en 7 types de mailles (7 systèmes cristallins) et 14 types de réseaux. Ceci implique de définir la façon de dénommer les axes et angles caractéristiques d'un réseau cristallin ainsi que la nomenclature relative aux principaux types de réseaux. A partir de ces considérations, Bravais proposa le tableau suivant :

Tableaux I-1 : Les systèmes cristallins et 14 Réseaux de Bravais.[5]

System	Distances	Angles	Réseaux de Bravais
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I, A (B ou C)
Tétraplonaal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P

I.2.1.2. Structure cristalline tétraplonaale A_2BX_4

Les composés ternaires A_2BX_4 dans une structure tétraplonaale. Ce système est caractérisé par la relation entre paramètres de maille : $a = b \neq c$ Et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. réseaux de Bravais centré. Les figures I-2 et I3 montrent la structure volumique et une vue dans la direction 110 du type A_2BX_4 tétraplonaal ,respectivement.

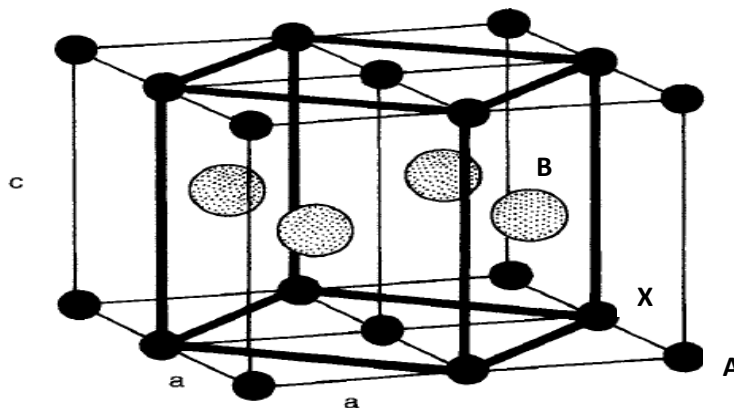


Figure I-1 : La structure tétraplonaale centrée sur le corps. type (A_2BX_4) [6]

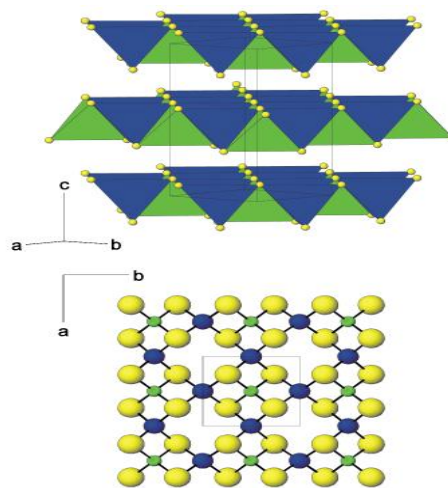


Figure I-2. vue de la structure de Cu_2WS_4 dans la direction le 110

Les tétraèdres WS_4 sont présentés en vert, Les tétraèdres CuS_4 sont représentés en bleu et les atomes de soufre sont indiqués en jaune. [7]

I.2.1.3 Définition de matériaux Cu_2WS_4

Les sulfures métalliques de transition ternaire possèdent une variété sur Propriétés chimiques et physiques et peuvent être utilisés dans beaucoup de des champs .

Le développement de leurs méthodes de synthèse et L'exploration de leurs propriétés nouvelles et utiles à été géniale Sens scientifique et pratique. Ternaire Cu_2WS_4 est une couche. Composé avec des utilisations potentielles dans les piles et la catalyse.

De plus, les informations disponibles sur propriétés physiques et chimiques de Cu_2WS_4 sont très limitées jusqu'ici.[8]

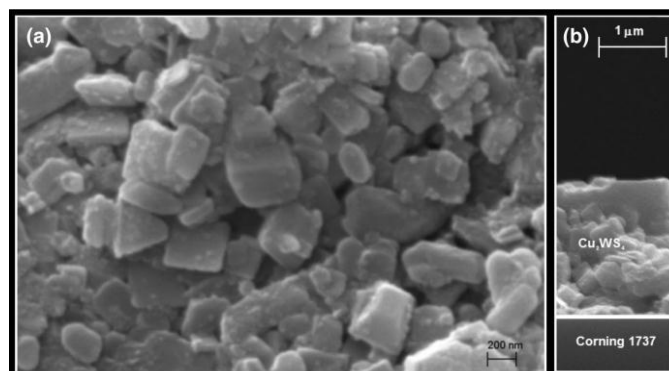


Figure I-3 : **a** Surface et **b** section transversale du Cu_2WS_4 [9]

I.3.2. Propriétés électroniques

I.3.2.1. Introduction

Après l'étude structurale il est important de donner une description de la structure électronique qui rende compte de la différence de la nature de la liaison chimique entre nos différents composés. Il faut donc opter pour une technique qui donne accès à la distribution de charge électronique, à la structure de bande et à la densité d'état (DOS) dont sont dérivées les énergies mises en jeu.

I.3.2.2. Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction figure I.4 Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

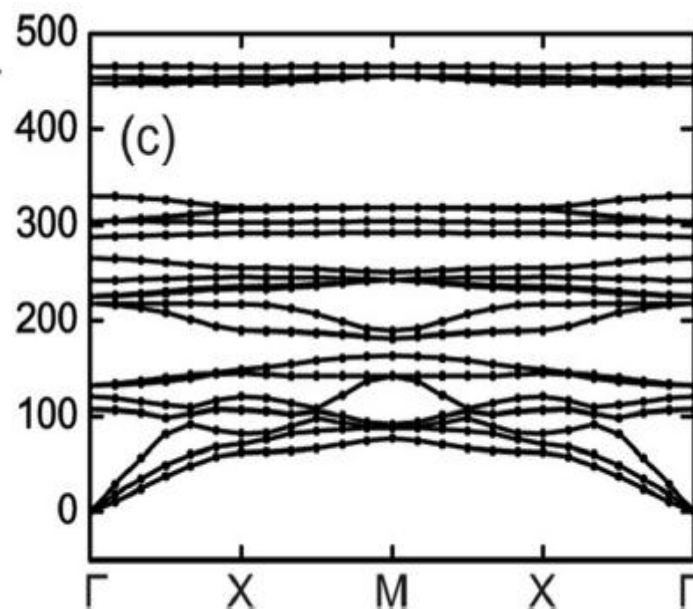


Figure I.4 : Structure de bande de Cu_2WS_4 . [10].

I.3.2.3. Gap direct – Gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans figure I-5 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les

semi-conducteurs à gap indirect, dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$). Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité[11].

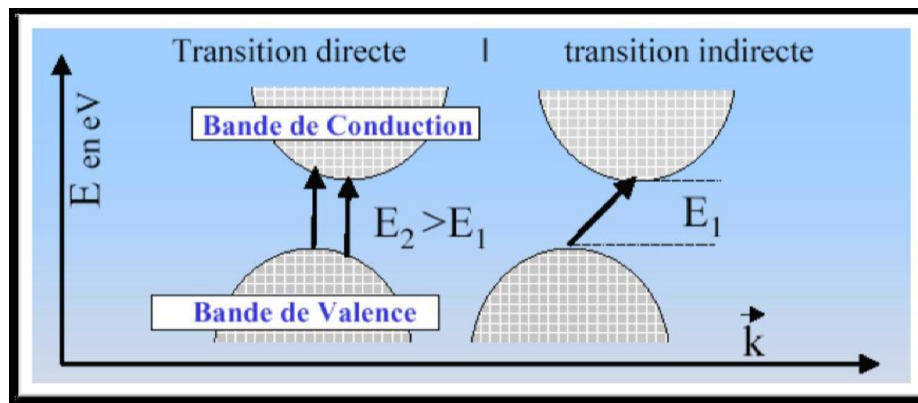


Figure I-5 : Structure de bande d'énergie : gap indirect -gap direct [12].

I.4.3. Propriétés élastiques

I.4.3.1. Introduction

L'élasticité est un sujet intéressant qui traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est présente dans beaucoup de domaines : En génie civil, en construction mécanique qui emploie l'élasticité dans de nombreux problèmes dans l'analyse et la conception des éléments de machine. De telles applications incluent l'analyse des contraintes, des déformations de contact, l'analyse de contrainte thermique, la mécanique de rupture, et la fatigue généraux. En technologie aéronautique et aérospatiale incluent la déformation, la rupture, et l'analyse de fatigue dans les aéro structures. La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution. En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations 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 été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de base d'élasticité et il a développé la notation de déformation en un point. R 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 [13].

I.4.3.2. Elasticité cristalline

L'origine microscopique de l'élasticité[14] est la petite variation de la distance interatomique qui engendre une forte variation de l'énergie interne du système (Figure I-6) tel que :

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta r} \quad (\text{I-1})$$

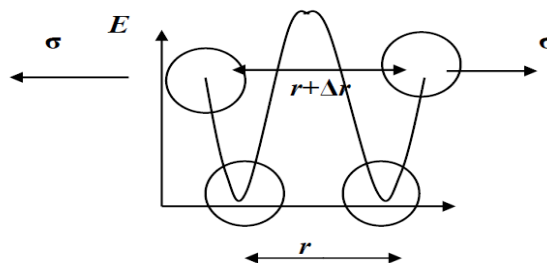


Figure I-6 : Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance interatomique.

I.4.3.3. Le tenseur de déformation

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet[15]. Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad (\text{I-2})$$

Avec ($X_1 = X, X_2 = Y, X_3 = Z$)

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (\text{I-3})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x , y ou z alors que les déformations notées $\varepsilon_{XY}, \varepsilon_{XZ}, \varepsilon_{YZ}$ représentent les variations d'angles entre les axes O_X, O_Y, O_Z . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

L'allongement relatif $\frac{\delta l}{l}$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par le calcul ci-dessous:

$$\frac{\delta l}{l}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (\text{I-4})$$

I.4.3.4. Le tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ , est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I-5})$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (voir figure I-7 ci-dessous).

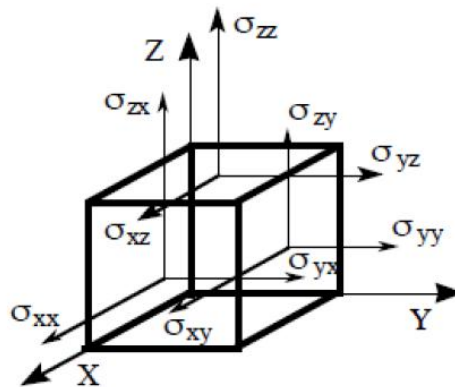


Figure I-7 : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface.[14]

Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

I.4.3.5. Relation contrainte-déformation

En élasticité on commence par définir deux tenseurs d'ordre 2 : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} qui sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

En théorie de l'élasticité linéaire on postule qu'il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par (loi de Hooke généralisée) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I-6})$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments appelé tenseur de rigidité élastique. Ce tenseur définit les constantes élastiques du matériau.

Par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$, les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants dans le cas le plus général. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre[13] .

Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$, telles que les indices ij ou kl

sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

Notation tensorielle	xx	Yy	zz	yz	xz	xy
	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Et écrire :

$$C = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3211} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I-7})$$

On peut écrire l'équation ci-dessus (I-6) sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{I-8})$$

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie tétragonale, il n'y a que set trois éléments indépendants non nul. La matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} - C_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I-9})$$

I.4.3.6.les modules de rigidité

Ce module lie la variation ΔV du volume V lorsque la pression P varie d'une quantité ΔP . Par définition le module de rigidité B est donné par[16] :

$$B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{V=V_0} \quad (\text{I-10})$$

Comme nous travaillons ici à température T constant, on appelle B aussi module de rigidité isotherme ou encore module de compressibilité. B permet de quantifier la réponse du solide à un changement de pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état. Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents.

I.4.3.7. Formule des modules d'élasticité

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Hill a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure[17] :

$$B_R \leq B \leq B_V$$

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G pour un solide cristallin, on prend la moyenne entre ces deux modules :

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ B = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \quad (\text{I-11})$$

Le module de Young E , le coefficient de Poisson ν sont calculés par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I-12})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(B+G)} \quad (\text{I-13})$$

Pour une symétrie tétragonale[18] le module de rigidité sont données par les relations :

$$B_V = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad (\text{I-14})$$

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \quad (\text{I-15})$$

Et pour le module de cisaillement on a:

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33} - 2S_{12} - S_{13}) + 3(S_{44} + S_{66})} \quad (\text{I-16})$$

$$G_V = \frac{(2C_{11} + C_{33}) - (2C_{13} + C_{12})}{15} + \frac{(2C_{44} + C_{66})}{5} \quad (\text{I-17})$$

I.4.3.8. Stabilité mécanique

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou de leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang, qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [19].

Dans le cas d'une structure tétragonale à pression nulle les critères de stabilité sont donnés par la relation :

$$\begin{aligned} (C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) &> 0 \\ C_{11} - c_{12} &> 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} &> 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} &> 0 \end{aligned}$$

I.4.3.9- Température de Debye

Un des paramètres les plus importants qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye θ_D . En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées[20]. La température de Debye θ_D peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à son tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{I-18})$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par

molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, $\rho = \left(\frac{M}{V}\right)$ est la densité du matériau et M est la masse moléculaire, v_m la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne, v_m , peut être calculée en utilisant la formule approximative [20]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I-19})$$

Où v_l et v_t sont respectivement la vitesse longitudinale et transversale et elles sont données par les expressions suivantes:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{I-20})$$

I.5. Conclusion

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales nous avons présenté les caractéristiques de ces matériaux. Nous avons aussi donné quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales et électroniques et élastiques.

Référence

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*. 2010, 13 (3), 385.
- [2] H. Kasano, S. Tsuchiyama and H. Mashiyama " Phase transitions in the perovskitelike $A_2 BX_4$ structure " *PHYSICAL REVIEW* , Volume . 32, February 1998, pp. S53_S55.
- [3] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs* vol. 18: PPUR presses polytechniques, 1995.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*: EDP sciences, 2012.
- [5] SAIHI Basma Mémoire de Master "Effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé $CaWO_4$ en phase scheelite" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2015.
- [6] "Structural types of major phases: AB, AB₂, A₂B₃, ABX₃, A₂BX₄, AB₂X₄ and A₂B₂X₇" Volume 9, 2004, Pages 283-318.
- [7] Clare J. Crossland and John S. O. Evans "Synthesis and characterisation of a new high pressure polymorph of Cu_2WS_4 " 2003, p.2293.
- [8] Qiong Jia , Yong Cai Zhang , Jing Li , Yan Chen , Bin Xu "Hydrothermal synthesis of Cu_2WS_4 as a visible-light-activated photocatalyst in the reduction of aqueous $Cr(VI)$ " 2014 p.24–27.
- [9] Murat Yıldırım · Faruk Özel · Adem Sarılmaz · Abdalaziz Aljabour · İmren Hatay Patır "Investigation of structural, optical and dielectrical properties of Cu_2WS_4 thin film" Springer Science+Business Media New York 2017.
- [10] Li-Yong Gan and Udo Schwingenschl"ogl, "Two-dimensional square ternary Cu_2MX_4 (M = Mo, W; X = S, Se) monolayers and nanoribbons predicted from density functional theory" *PHYSICAL REVIEW B* 89, 125423 (2014).
- [11] F. Gatt, "Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P," 2014.
- [12] TOUNSI Ibtissam , Mémoire de Master "Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé $BaWO_4$ on phase scheelite" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2015.
- [13] A. Chellouai, Mémoire de Master "Etudes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques

- des composés à base de Scandium," 2014.
- [14] M. G. Ahmed, Mémoire de Magister "Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2009.
- [15] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of Brillouin scattering by Love waves," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 1775, 1980.
- [16] C. Kittel, "Physique de l'état solide, Dunod Université," ISBN 2-04-010611-11983.
- [17] R. Hill and Proc, Phys. Soc. London p. 35, 1952.
- [18] K. Panda and K. R. Chandran, "First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory," *Acta materialia*, vol. 54, pp. 1641-1657, 2006.
- [19] H. KHELIFA, Thèse de doctorat "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa₃," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [20] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909

Chapitre II

La méthode ab-initio (DFT)

II.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps

En 1927 L. H. Thomas fut le premier à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité, on basant sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant[2]. Ce formalisme a été ensuite développé par E. Fermi en 1927[3] et P. A. Dirac en 1930[4]. Mais, c'était qu'au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn(1964)[5] et Kohn-Sham(1965)[6] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

II.2. Equation de Schrödinger

La formulation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde est apparue dans les années vingt par Erwin Schrödinger (prix Nobel de Physique en 1933)[7]. Cette équation, appelée équation de Schrödinger, est la clef de voûte de la mécanique quantique. Malheureusement, cette équation n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important (le cas des solides), on doit se contenter d'une solution approchée. L'objectif de la DFT est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système Physique réel[8].

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (\text{II-1})$$

\hat{H} est l'opérateur l'Hamiltonien du système (électrons-noyaux), E est son énergie total et ψ est sa fonction d'onde. L'hamiltonien \hat{H} se compose d'une somme de cinq termes d'énergie cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II-2})$$

Et qui s'écrivent explicitement comme suit :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \text{ Est l'énergie cinétique des noyaux, } M_n \text{ la masse de noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \text{ Est l'énergie cinétique des électrons, } M_e \text{ la masse d'électron.}$$

$$\hat{V}_{N-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \text{ Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \text{ Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons}$$

et les noyaux.

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoides mais dans la plupart des cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation introduite par Born-Oppenheimer, encore appelée hypothèse adiabatique, permet une première simplification du problème[9]. Born et Oppenheimer considèrent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudier le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II-3})$$

II.2.2.Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [10]. On remène donc le problème relatif à un grand nombre d'électron à un problème à un seul électron. Cela permet de remplacer le potentiel du type $1/r_{ij}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \tag{II-4}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r) + V_i(r_i) \tag{II-5}$$

$U_i = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ Est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 Est la position fixe du noyau.

$V_i(r) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$ Est appelé champ effectif de Hartree.

L'équation (II-5) devient alors :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \tag{II-6}$$

Ou $V(r)$ représente le potentiel moyen du cristal. C'est le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. Par conséquence au résultat précédent, la fonction d'onde du système s'écrit sous la forme du produit des fonctions d'onde de chaque électron et l'énergie totale du système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \tag{II-7}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \tag{II-8}$$

Ainsi, on construit les équations multiples à un système d'équation d'un seul électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II-9})$$

L'électron ce caractère comme un fermion, donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock[11] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater[12] :

$$\Psi_N(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-10})$$

Ou $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est une constante de normalisation.

L'approximation dite de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Ces deux inconvénient ont rendu difficile l'application de cette méthode. Pour remonter ces difficultés la DFT, méthode moins couteuse et plus efficaces, prend place est devient la méthode la plus célèbre et la plus prometteuse comme nous l'exposerons ci-dessous.

II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [2] et Fermi[3]. Notons, cependant, que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 qui relie l'énergie de l'état Fondamental et sa densité de façon unique[5].

II.3.1-Théorèmes de Hohenberg et Khon

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui s'annoncent:

Théorème 01 :

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E=E [\rho(r)] \quad (\text{II-11})$$

Théorème 02 :

La valeur minimale de ce fonctionnel est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Un résultat important de ce théorème est que les autres propriétés de l'état fondamental d'un tel système, sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-12})$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (\text{II-13})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons.

Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue [13], alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné[14]. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$ ce qui rend impossible, la résolution du problème.

II.3.2. Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres[6]. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état d'énergie $E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{XC}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II-14})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle

de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-15})$$

Où

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-16})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-17})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-15), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{\text{ext}}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Nous arrivons donc à l'objectif premier de la DFT : trouver une expression de la fonctionnelle d'échange –corrélation. Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées sont réparties en trois types :

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement Homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{II-18})$$

Où $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-19})$$

Où : $\epsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner , Ceperly et Alder[15], Perdew et Zunger[16], Kohn et Sham[6],Hedin et Lundqvist[17] et Perdew et Wang.

- **Approximation de la Densité Locale de spin (LSDA) :**

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale deSpin (LSDA : Local Spin Density Approximation). L'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II-20})$$

II.4.2.Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-21})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II-22) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (\text{II-22})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) et Perdew [19] et al. (1996)[20]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang et Perdew[21].

II.4.3.Fonctionnelle hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnels hybrides. Malgré que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée.

Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est la B3LYP et la PBE0 [22].

II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

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, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II-23})$$

Où les $\phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la (Figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{II-24})$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-25})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

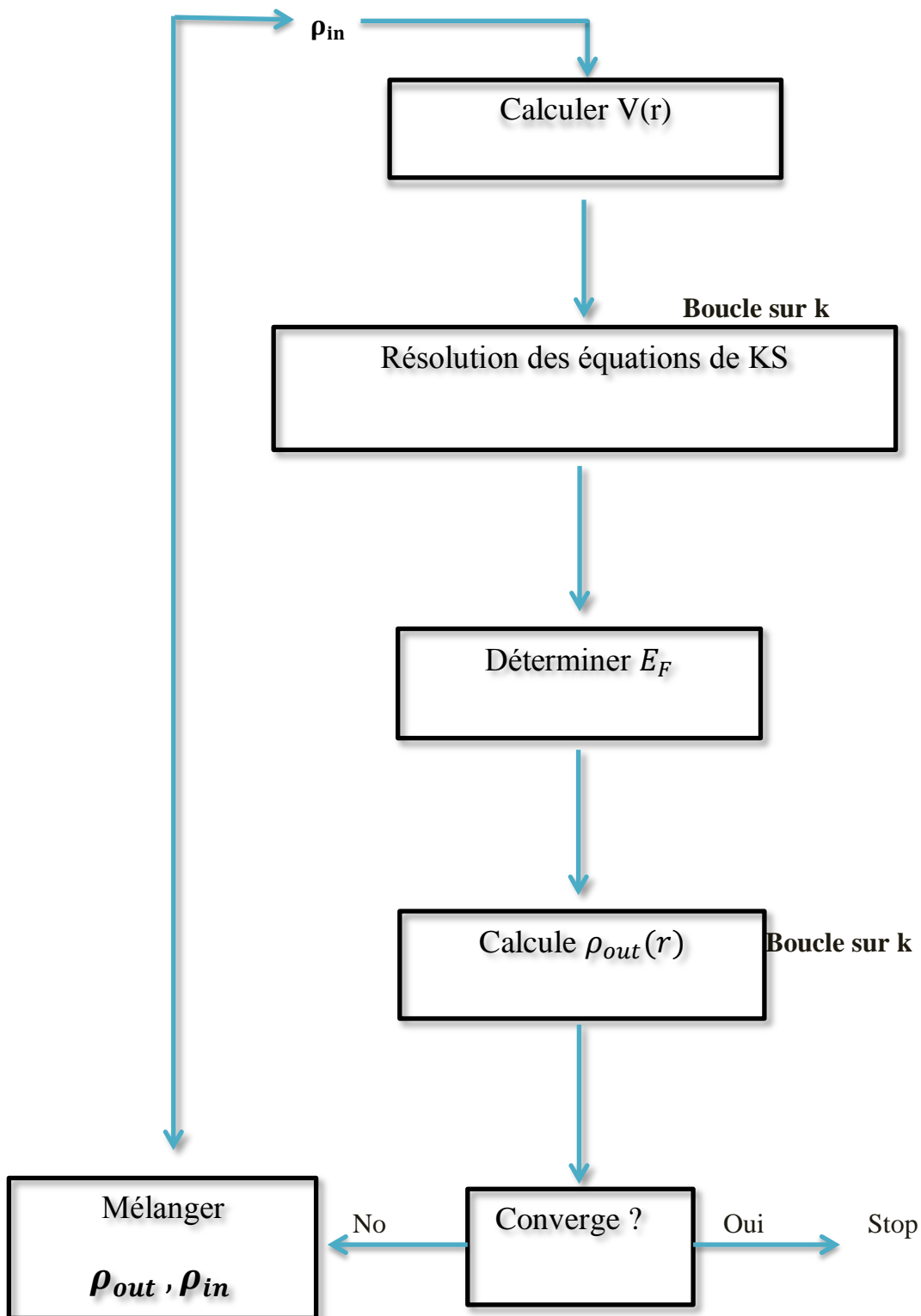


Figure II-1 : Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

II.6.Méthode de calcul

II.6.1.Choix d'une méthode de calcul DFT

Le choix de la méthode de calcul pour la résolution des équations de Kohn-Sham est lié aux choix de traitement des différents constituants de ces équations : Energie cinétique des électrons, le potentiel externe V_{ext} et le potentiel d'échange-corrélation, et ainsi que la base de projection des fonctions d'ondes $\psi_i(r)$. Un tel choix d'implémentation est faite pour minimiser le coût des calculs en temps machine on maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus. Pour sélectionner une méthode de calcul, on doit retenir les principes généraux suivants :

- (i) **L'énergie cinétique** dans le cas des éléments légers, peut être traitée de façon non relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.
- (ii) Le choix du traitement du **potentiel d'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisies pour les fonctions d'ondes $\psi_i(r)$.
- (iii) Les bases de type **orbitale localisée** ou **orbitales atomiques** peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules). Les bases **d'ondes planes** sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
- (iv) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base.

II.7.Les fonctions de base

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonctions sur laquelle seront décomposées les orbitales moléculaires ou spin orbitales du système. En effet, si l'approche LCAO permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases de fonction : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes[23].

Le choix de la base de fonctions est capital puisque c'est lui qui détermine, in fine, la précision du calcul. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable. Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'un modèle théorique alliant précision des résultats et rapidité de calcul.

II.7.1.Fonctions de Slater

Les fonctions de Slater sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes. Elles ont comme expression générale :

$$\chi_{nlm}^s(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}\exp(-\zeta r)$$

où n et l sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique associés à un électron de coordonnées spatiales \vec{r} et de spin s , $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et N est une constante de normalisation. Ces fonctions ont l'avantage de se comporter comme les orbitales réelles aux limites et de présenter un ensemble de propriétés mathématiques semblables (discontinuité de la dérivée quand $r \rightarrow 0$, intégration correcte...).

L'exposant ζ est ajusté, pour chaque orbitale et pour chaque atome, soit empiriquement à partir de valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie...), soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamental. D'un point de vue numérique, ces fonctions restent cependant difficiles à traiter dès lors que des intégrales biélectroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes apparaissent[23].

II.7.2.Fonctions gaussiennes

Afin de contourner cette difficulté, il a été proposé de remplacer les orbitales de Slater par des fonctions gaussiennes. Ces fonctions ont l'avantage de réduire considérablement le temps de calcul, notamment celui des intégrales biélectroniques, mais ne possèdent pas les mêmes propriétés mathématiques que les fonctions de Slater puisque

- leur dérivée est nulle quand $r \rightarrow 0$,
- elles décroissent trop rapidement quand $r \rightarrow \infty$.

Pour corriger cela, les orbitales atomiques sont donc approximées par plusieurs fonctions gaussiennes :

$$\chi_{nlm}^G(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}\exp(-\zeta r^2)$$

Les bases STO-nG sont dites minimales et ne sont plus guère utilisées de nos jours. Dans la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante[23].

Référence

- [1] N. CHOUIT, Thèse de doctorat "Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF3 et SrLiF3) par la méthode FP-LAPW," Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.
- [2] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [3] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [4] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [7] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437-490, 1926.
- [8] S. Chabbal, "Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [9] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [10] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [11] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [12] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, vol. 81, p. 385, 1951.
- [13] S. Aouadi, *Scientific Reports*, vol. 5.
- [14] D. KHADIDJA, "Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2012.

- [15] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [17] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [19] J. P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [21] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, p. 8800, 1986.
- [22] TOUNSI.I Mémoire de Master " Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaWO4 on phase scheelite," UNIVERSITE AMAR TELIDJI .2015.
- [23] Stephanie Labouille Essa "Etudes Th_eoriques de Nouvelles R_eactions Organom_etalliques : de la Catalyse a l'Or a la Chimie des Lanthanides Divalents" DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE 2012.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé Cu_2WS_4 .

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CRYSTALO9 [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Hartre-Fock dans les quatre approximations LDA (Local Density Approximation), GGA (corrélation) (generalized Gradient Approximations), B3LYP et PBE0.

Tout le long de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques, et élastiques avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

III.2- Le code CRYSTAL

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués tant dans le domaine de la recherche que de l'industrie, en particulier, CRYSTAL, CASTEP, SIESTA et VASP.

Le Crystal est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques et chimiques des cristaux (3 dimensions), les slabs (2 dimensions) et les polymères (1 dimension) à l'aide de symétrie de translation, mais il peut également être utilisé pour des molécules simples. Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre.

La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14.

Nous avons utilisé la version CRYSTALO9, qui a été installée sur les stations de calcul du laboratoire de sciences fondamentales.

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique, la structure électronique des

systèmes périodiques, les propriétés élastiques, piézoélectricité par les approches Hartree-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module cristal et le module propriétés Le module cristal est utilisé pour le calcul de la convergence d'énergie, propriétés structurales d'états (EOS), propriétés élastiques ainsi que les propriétés vibrationnelles.

Le module "Propriétés" permet de déterminer la structure de bande, le DOSS, la densité de charge.

Les avantages principaux du code de cristal09 sont

- l'exploitation en profondeur et optimisée de l'asymétrie et cela à tous les niveaux de calcul.
- une réduction significative du coût de calcul pour les structures périodiques.

III.3- Les détails de calcul et les paramètres d'entrée

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques du composé

Cu₂WS₄ en utilisant les quatre approximations LDA, GGA (corrélation), B3LYP et PBE0.

Ces approximations de premier principe basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) est implémentée dans le code CRYSTAL.

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont:

- La géométrie cristalline définie par:

Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau.

Le système cristallin du réseau de Bravais, (groupe d'espace).

Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

Les positions des atomes dans la maille conventionnelles.

- Les fonctions de base atomiques.
- La précision de l'énergie (le critère de convergence de l'énergie totale).
- les K point (grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin).
- Le choix de la méthode de calcul (DFT, UHF, RHF). Avec CRYSTAL, on peut

utiliser la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour laquelle on doit

préciser le choix du type de fonctionnelle (approximation locale LDA , GGA ,...)

Les paramètres d'entrée pour les composés Cu_2WS_4 sont regroupés dans le tableau III .1

Tableau III .1 : Les paramètres de la maille, le groupe d'espace et les nombre atomiques du Cu_2WS_4 [2].

	Cu_2WS_4
Paramètres cristallins (Å°)	a = b =5.444 ; c= 10.064
Groupe d'espace	I-42m (121)
Le nombre atomique Z	Cu= 29 ; W= 74 ; S= 16
Les positions atomiques	Cu : 0.00 ,0.5, 0.00 W : 0.00 ,0.00 , 0.00 S :0.2381 , 0.2381 , 0.1189

La structure cristalline du composé est représentée dans la figure III .1.

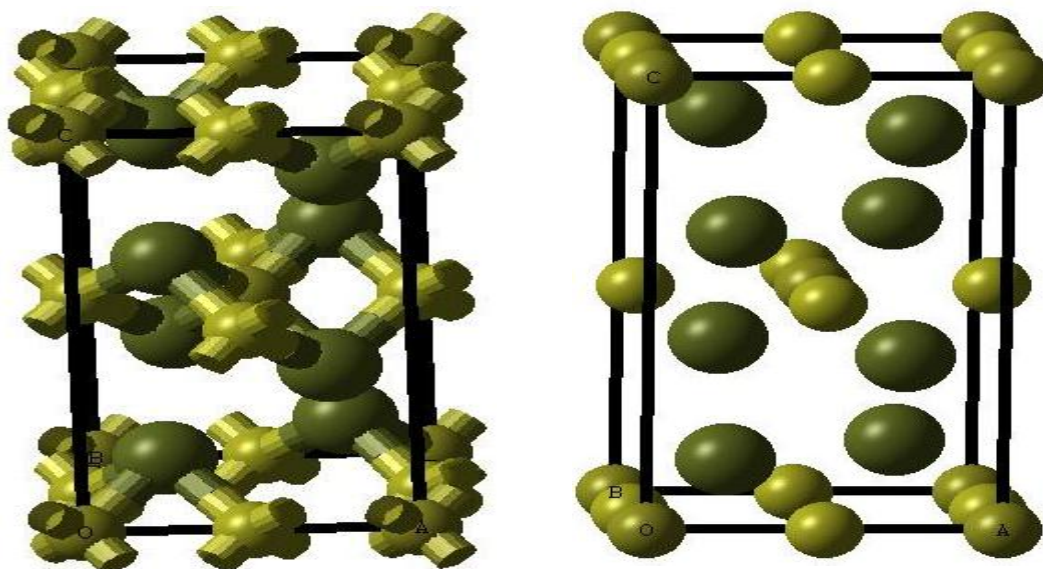


Figure III .1 : la structure cristalline des composés Cu_2WS_4

III.4. Propriétés structurales du composé Cu_2WS_4

Avant de calculer les propriétés électroniques, élastiques, on calcule les propriétés structurales du matériau.

III.4.1- Choix des fonctions de base

Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la librairie de fonctions de base de CRYSTAL09.

Deux différentes fonctions de base, appelées BASE1 et BASE 2 (Voir l'annexe), sont utilisées dans ce travail.

- **Les fonctions atomiques de BASE 1 sont :**

Cu : 86-4111(41D)G_doll_2000

W :cora_1996

S :86-311G*_lichanot_1993

- **Les fonctions atomiques de BASE 2 sont :**

Cu : 86-4111(41D)G_doll_2000

W : cora_1996

S : DURAND-31G*_ouazzani_1993

Nous avons utilisé ,pour chaque base, quatre (4) fonctionnelles de la DFT à savoir

LDA,GGA(corrélation),B3LYP , PBE0 .

III.4.2- Echantillonnage de la zone de Brillouin

La théorème de Bloch implique théoriquement la prise en compte d'une infinité de points k dans la première zone de Brillouin. Concrètement, il est impossible de travailler dans ces conditions, on utilise alors un nombre fini de points k choisis de manière judicieuse dans l'espace réciproque: c'est le pavage de la zone de Brillouin. L'ensemble des points k «spéciaux» choisi pour échantillonner correctement la zone de Brillouin sont obtenus par la méthode de Monkhorst-Pack [3].

III.4.3.convergence de E et NK-point

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie, et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (appelée K-points) et par rapport au nombre de cycle SCF (Self consistent.).Donc, Il faut obtenir une bonne valeur de l'énergie, un nombre de points k suffisant et un nombre de cycle inférieur à 20 cycles pour assurer la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision.

Les valeurs du nombre de points K (Nkpt) (8 8 8) pour le composé Cu_2WS_4 .

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale autour de 10^{-7} eV.

Les résultats de convergence sont dans les tableaux III.2 et III.3 pour la (BASE 1) et (BASE 2) respectivement. On remarque que la plus basse d'énergie a été obtenue par la méthode B3LYP, pour les deux bases et que celle de la base 1 est importante.

Tableau III.2: Les valeurs de convergence de Cu_2WS_4 de la (BASE1)

TYPE	N_{kpt}	Cycle	Paramètre (Å°)	Energie 10^3 (AU)	ΔE (AU)
GGA(corrélation)	88	14	a=b =5.72445816 c=13.2117177	-4.876294411859	$-1.77 \cdot 10^{-7}$
LDA	88	14	a=b =5.38018045 c=9.96061934	-4.86066835828	$-2.92 \cdot 10^{-7}$
PBEO	88	13	a=b =5.41127919 c=11.16122277	-4.880781063501	$9.45 \cdot 10^{-7}$
B3LYP	88	14	a=b =5.56393903 c=12.01718398	-4.881483410282	$1.03 \cdot 10^{-6}$

Tableau III.3: Les valeurs de convergence de Cu_2WS_4 de la (BASE 2)

TYPE	N_{kpt}	Cycle	Paramètre (Å°)	Energie 10^3 (AU)	ΔE (AU)
GGA(corrélation)	88	17	a=b =5.74598759 c=14.07163895	-3.326050455119	$1.92 \cdot 10^{-8}$
LDA	88	19	a=b =5.40670533 c=9.67942606	-3.317580279558	$-4.1 \cdot 10^{-8}$
PBEO	88	20	a=b =5.47889430 c=9.84568943	-3.329188645902	$-6.89 \cdot 10^{-9}$
B3LYP	88	17	a=b =5.58931668 c=10.53109944	-3.329397659492	$-4.79 \cdot 10^{-8}$

III.4.5- Optimisation des fonctions de base

Généralement, les fonctions de base choisies à partir de la librairie de crystal09, sont destinées aux calculs des propriétés physiques des molécules

Pour que ses fonctions atomiques soient adaptées aux calculs des propriétés physiques d'un cristal, il faut optimiser ces fonctions de base.

Dans ce travail, l'optimisation des fonctions de base a été menée manuellement en changeant la valeur de l'exponentielle de l'expression expérimentale des orbitales (α) en bor^{-2} et on cherche la valeur qui correspond à l'énergie minimale

Pour les orbitales sp les valeurs numériques attribuées sont $\alpha_{\text{sp}} = -0.02 ; 0 ; 0.02$

Par ajustement de l'énergie pour ces 3 valeurs α_{sp} on trouve l'énergie minimale correspondante. La fonction polynomiale utilisée est $f(\alpha) = a\alpha^2 + b\alpha + c$ avec $\alpha_{\text{min}} = -b/2a$

Pour les orbitales de polarisation (d), le facteur exponentiel α_d permet 3 valeurs $-0.01 ; 0 ; 0.01$

III.4.6- Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisée, le préalable à tout calcul de propriétés est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de l'énergie se fait par la technique du gradient conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL [4,5].

Quatre critères de convergence sont utilisés:

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à $0.00045 \text{ Hartree}\text{\AA}^{-1}$ ce qui peut être assimilé à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à $0.000300 \text{ Hartree}\text{\AA}^{-1}$, ce qui peut être assimilé à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.00180\AA

- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.00120Å.

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément des critères d'optimisation imposés pour les coordonnées internes et les paramètres de maille. De ce fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle.

Tous les résultats présentés dans ce qui va suivre ont été réalisés à partir de structures optimisées.

En comparant les résultats des deux méthodes, LDA et B3LYP, on constate que les valeurs des paramètres de maille obtenus par LDA sont petites par rapport aux valeurs obtenues par B3LYP.

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres optimisées du composé Cu_2WS_4

		Paramètre (Å)	Les positions Atomiques	Densité ρ (g/cm ³)
BASE 1	LDA	a =b= 5.38 c =9.96	Cu :0 0.5 0 W :0 0 0 S : 0.239 0.239 0.132	5.042
	B3LYP	a =b= 5.56 c =12.01	Cu :0 -0.5 0 W :0 0 0 S : 0.227 0.227 0.109	3.907
BASE 2	LDA	a =b= 5.40 c = 9.67	Cu :0 -0.5 0 W :0 0 0 S : 0.24 0.24 0.375	5.138
	B3LYP	a =b= 5.589 c =10.531	Cu :0 -0.5 0 W :0 0 0 S : 0.227 0.227 0.125	4.418
Expérimentale		a=b= 5.444 c= 10.064	Cu :0 0.5 0 W :0 0 0 S : 0.2381 0.2381 0.1189	-

Les valeurs obtenus par LDA et B3LYP sont proches de valeurs expérimental .

III.4.7- Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une

certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro.

Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion, au voisinage de l'équilibre [6].

La procédure utilisée consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume du réseau.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [7] qui est donnée par l'expression suivante:

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

Le module de compression B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \text{ et } B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive à l'état d'équilibre et qui sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé

Cu₂ WS₄ sont données dans la figure III.2. et III.3

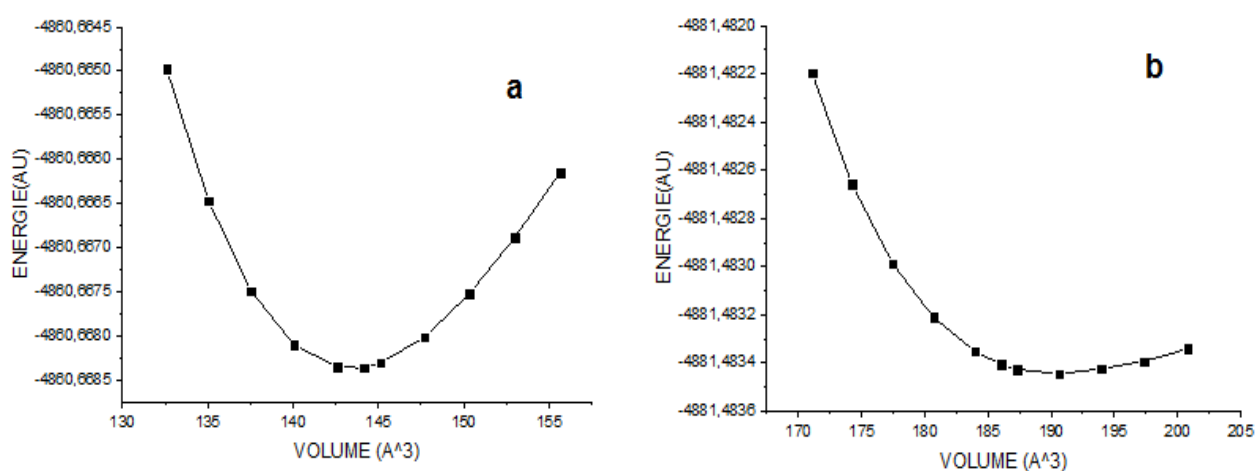


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé

Cu₂ WS₄ pour la base 1LDA(a), B3LYP.(b).

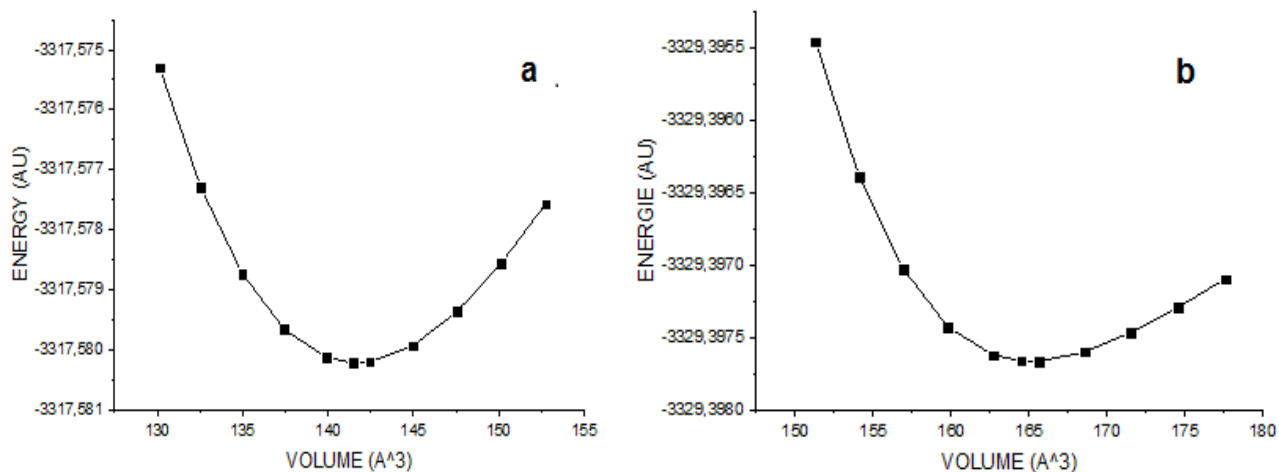


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé

Cu_2WS_4 (base 2) (a) LDA , B3LYB(b).

Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux du composé Cu_2WS_4 sont présentés dans les tableaux III.5 et III.6.

Tableau III.5 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé Cu_2WS_4 (BASE 1)

	VOLUME (\AA^3) ³	Module de rigidité B (GPA)	Dérivé du module de rigidité B'
LDA	144.161745	25.58	4.36
B3LYP	186.010491	2.61	5..39

Tableau III.6: Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé Cu_2WS_4 (BASE 2)

	VOLUME (\AA^3) ³	Module de rigidité B (GPA)	Dérivé du module de rigidité B'
LDA	141.476730	34.01	5.81
B3LYP	164.498218	8.54	5.11

Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique sur B et B' des matériaux considérés pour les comparer avec nos résultats.

III.5. Les propriétés électroniques du composé Cu_2WS_4

III.5.1. Structure de bandes

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de Cu_2WS_4 , nous avons calculé, à pression nulle leurs structures de bandes électroniques, densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant les deux méthodes LDA et B3LYP pour les deux bases.

III.5.2. Structure de bandes électroniques

Les figures III.4, III.5, représentent les structures de bandes électroniques du composé Cu_2WS_4 suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par les deux méthodes LDA et B3LYP. Les spectres de la structure de bandes électroniques sont complétés par les diagrammes des densités d'états électroniques totales correspondantes.

- **La BASE 1**

Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur la figure III.4 révèle une topologie similaire pour LDA et B3LYP. Les spectres de structure de bandes électroniques sont entièrement identiques.

D'après la figure III.4 et pour les approximations LDA et B3LYP, nous remarquons que le spectre de structure de bandes du composé Cu_2WS_4 dans le domaine énergétique [5,15 eV]

Cette structure de bandes est composée de deux bandes de valence. La première bande de valence occupe l'intervalle d'énergie allant de (4 eV jusqu'à 8 eV) tandis que la deuxième bande de valence se situe entre 4 eV et 8 eV.

La bande de conduction débute à partir de 10.8eV pour LDA et B3LYP. On constate que, dans le cas des deux approximations, le minimum de la bande de valence se trouve au point Z tandis que le maximum de la bande de conduction se trouve au point A et par conséquent Cu_2WS_4 possède un gap indirect (Z-A).

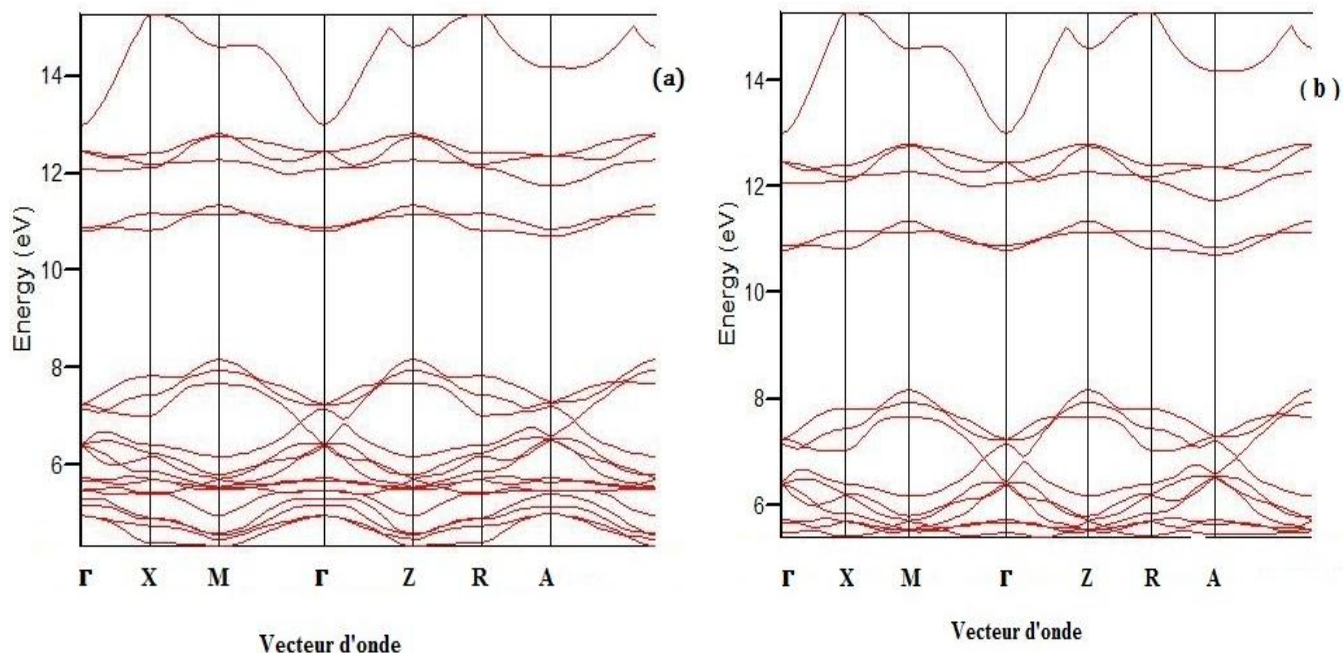


Figure III.4: Structure de bandes de Cu_2WS_4 (BASE 1) LDA (a) ; B3LYP (b)

- **La BASE 2**

D'après la figure III.5, nous remarquons que, pour l'approximation LDA, le spectre de structure de bandes du composé Cu_2WS_4 est compris dans le domaine énergétique

[2 , 12 eV] alors, pour l'approximation B3LYP, le spectre de structure de bandes est dans le domaine énergétique [-1 , 8 eV].

Dans le cas de l'approximation LDA, la bande de valence est composée de deux bandes. La première bande de valence occupe l'intervalle d'énergie allant de 2 eV jusqu'à 5 eV tandis que la deuxième bande de valence se situe entre 3 eV et 5.5 eV.

La bande de conduction débute à partir de 6.2eV. le minimum de la bande de valence se trouve au point Z tandis que le maximum de la bande de conduction se trouve au point A et par conséquent Cu₂WS₄ possède un gap indirect (Z-A) .

Dans le cas de l'approximation B3LYP, la première bande de valence occupe l'intervalle d'énergie allant de -1 eV jusqu'à 0 eV tandis que la deuxième bande de valence se situe entre -2 eV et 0eV.

La bande de conduction débute à partir de 2eV..Le minimum de la bande de valence se trouve au point Z tandis que le maximum de la bande de conduction se trouve au point A et par conséquent Cu₂WS₄ possède un gap indirect (Z-A) .

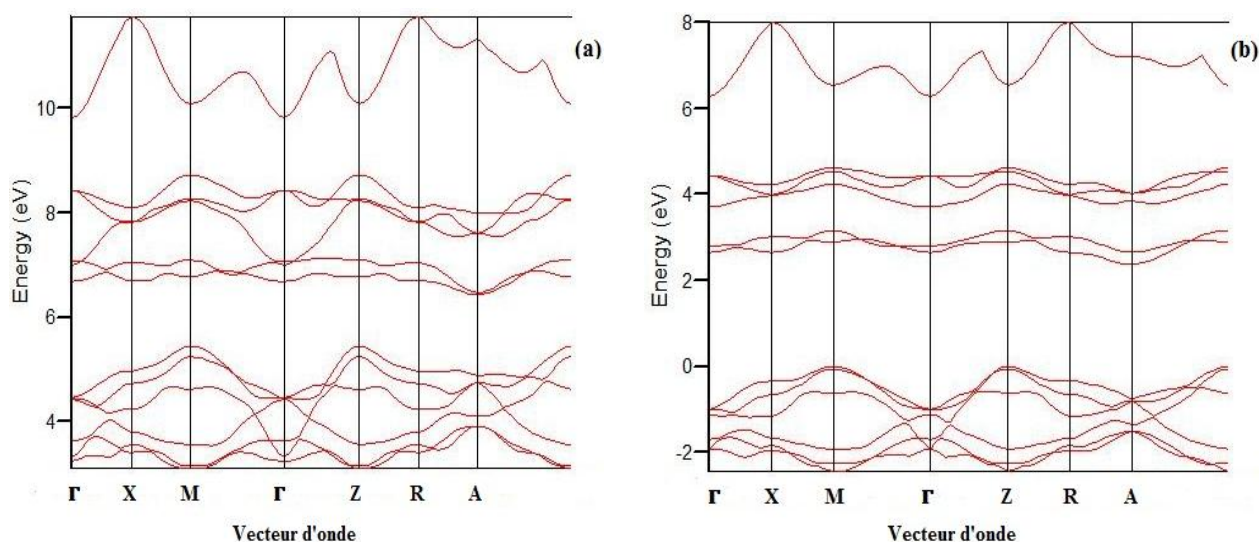


Figure III.5: Structure de bandes de Cu₂WS₄ (BASE 2) LDA (a) ; B3LYP(b).

Nos résultats concernant les gaps d'énergie sont regroupés dans le tableau III.7 comparés avec les calculs théoriques disponibles.

Tableau III.7: Largeurs de la bande interdite comparées à d'autres résultats expérimentaux et théoriques du composé Cu_2WS_4 pour la BASE 1 et la BASE 2.

	Méthode	$E_g(\text{eV})$
BASE 1	LDA	2.1
	B3LYP	2.3
BASE 2	LDA	1.2
	B3LYP	2.4
Expérimentale[2]		2.2
Autres calculs [8]		2.26
		2.48

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que les valeurs du gap obtenues par les approximations LDA et B3LYP, pour les deux bases, sont plus proches et ils ne diffèrent pas beaucoup de celles obtenues dans l'expérimentale et les calculs théoriques .

III.5.3- La densité d'états électronique

En Physique du solide la densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. On définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille . Le code de calcul utilisé, CRYSTAL, nous permet de déterminer les densités d'états totale et partielles.

Les DOS présentés dans ce travail ont été obtenus par la méthode LDA et GGA du code

CRYSTAL.

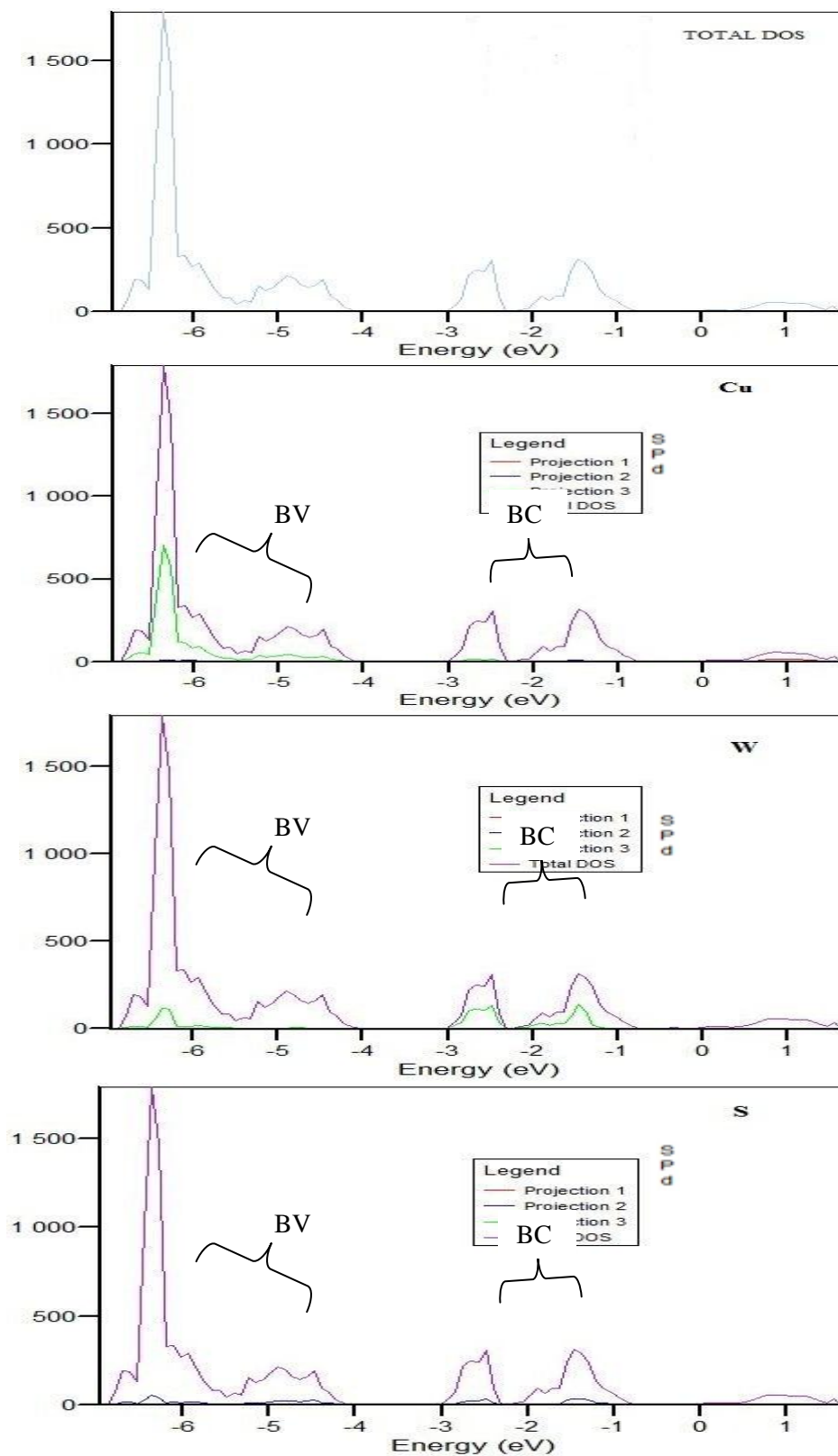


Figure III.6: Densité d'états électroniques pour le composé Cu_2WS_4 BASE 1 (LDA).

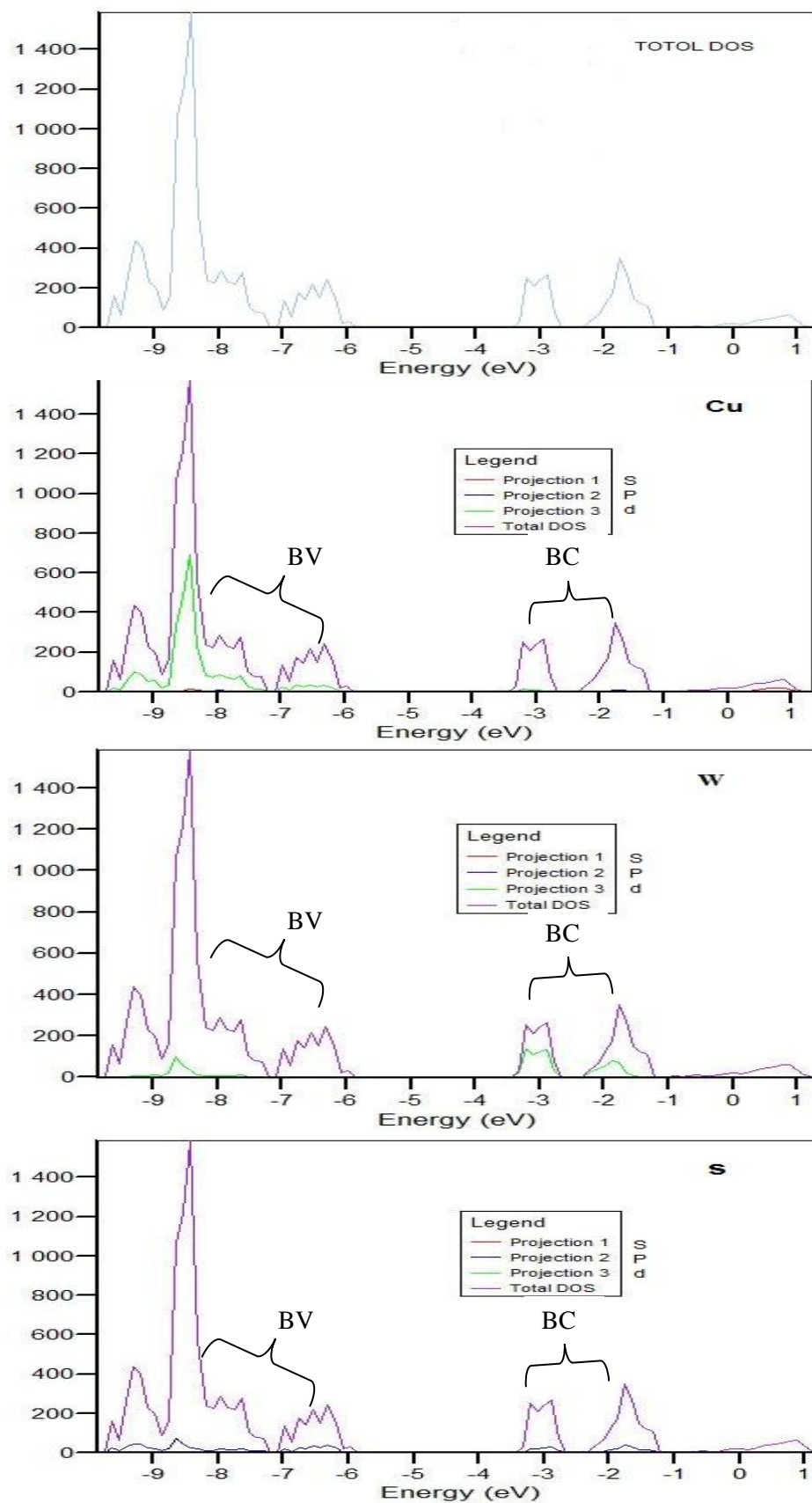


Figure III.7: Densité d'états électroniques pour le composé Cu_2WS_4 BASE 1 (B3LYP).

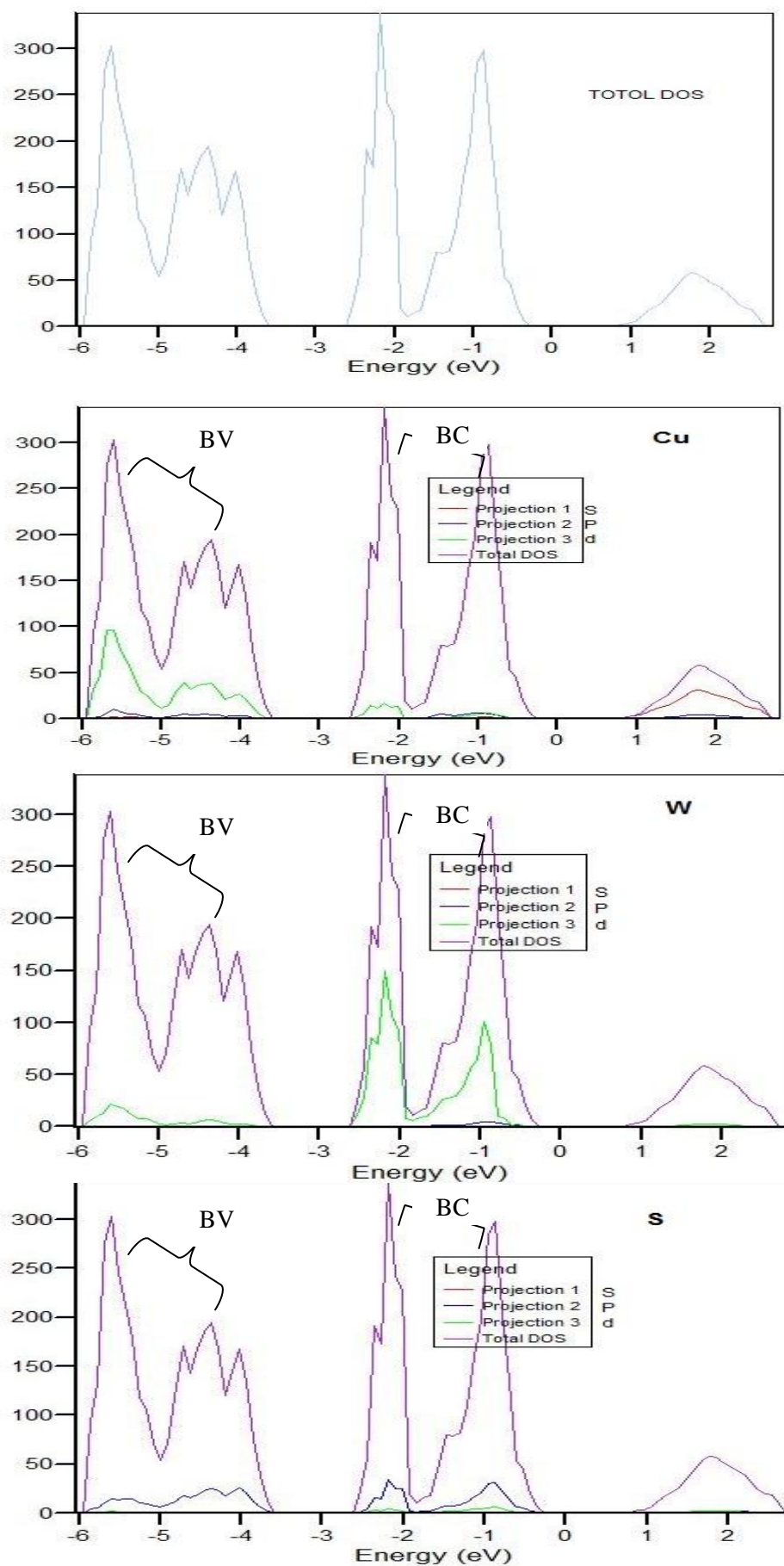


Figure III.8. Densité d'états électroniques pour le composé Cu_2WS_4 BASE 2 (LDA).

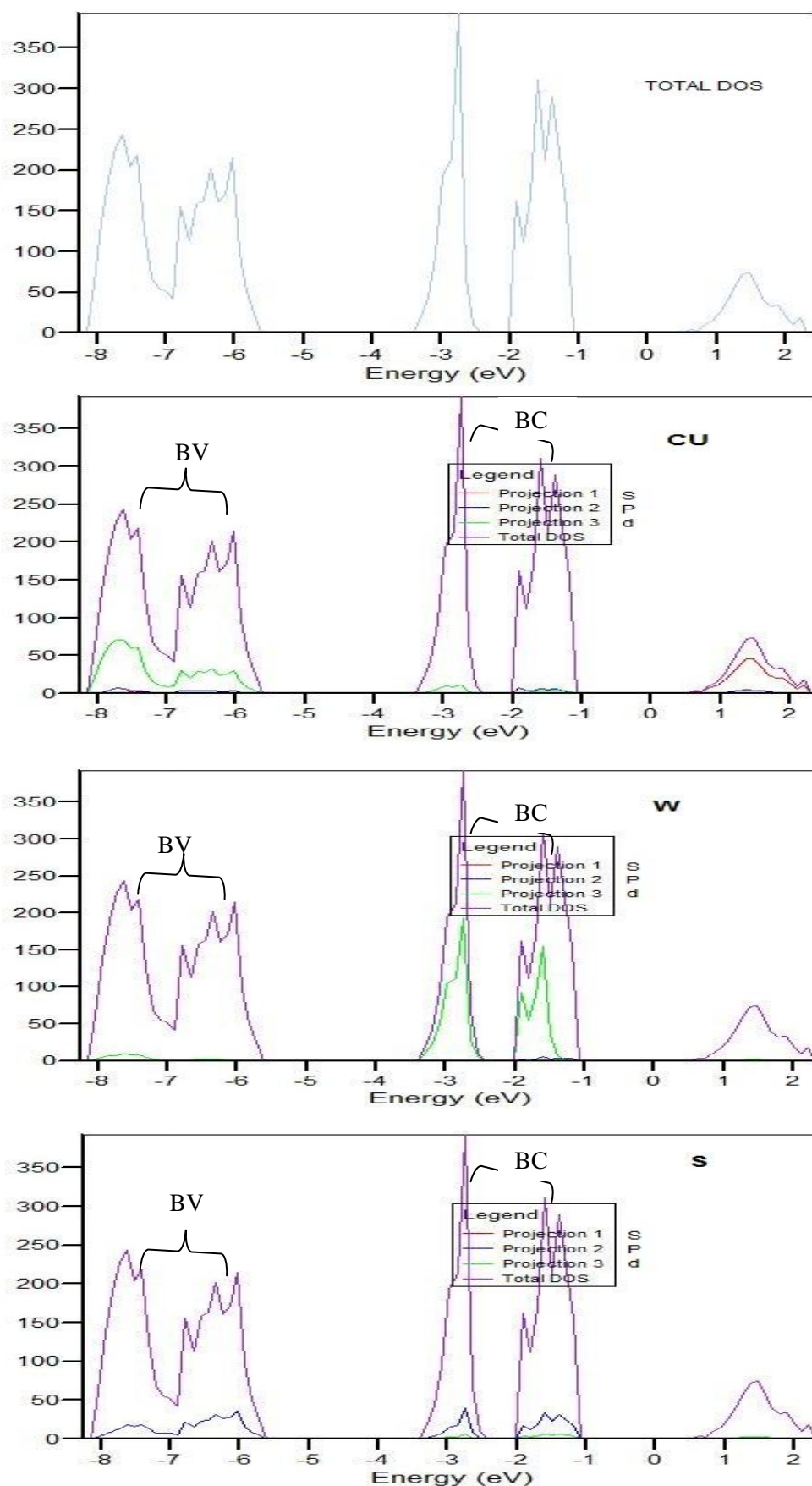


Figure III.9. Densité d'états électroniques pour le composé Cu_2WS_4 BASE 2 (B3LYP).

Les densités d'états totale (DOS) et partielle de Cu_2WS_4 obtenues par les méthodes LDA et B3LYP sont représentées dans les Figures (III.6, III.7, III.8 et III.9).

Pour les deux bases, les graphiques de densités d'états électroniques obtenus par les méthodes LDA et B3LYP le matériau Cu_2WS_4 sont presque semblables.

La bande de valence BV. provient des états d et p de (Cu), des états de d de (W) et des états p de (S). La contribution de d de (Cu) et de p de (S) est dominante dans cette bande.

Donc, la bande de valence prend son origine des états hybrides de (Cu) d, (W) d et de (S) p. Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente pour le matériau considéré.

La bande de conduction BC est dominée essentiellement par les états (W) d et de s (Cu) avec une faible contribution de d (Cu) et de p (s)

III.5.4-Analyse de population de Mulliken

La distribution de densité de charge est une propriété importante des solides dans le fait qu'elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. Pour cette raison [9], afin d'explorer les liaisons chimiques du matériau Cu_2WS_4 , nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken [10]. Les résultats de calculs ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome, sont rassemblés dans le Tableau III.8. Ce tableau montre que les charges sont transférées de Cu et de W vers S.

Les calculs effectués utilisant la LDA (B3LYP) ont montré que chaque atome Cu transfère une charge égale $0.006e$ ($0.155e$) pour la base 1 et $0.445e$ ($0.552e$) pour la base 2. L'atome de W transfère une charge égale à $2.13e$ ($2.16e$) pour la base 1 et $2.024e$ ($2.256e$) pour la base

2. L'atome S reçoit $0.53e$ ($0.61e$) de la charge totale transférée par les deux atomes Cu et de l'atome de W pour la base 1 et 0.874 (0.84) pour la base 2. Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs $\text{Cu}^{0.006+}\text{W}^{2.13+}\text{S}^{0.53-}$ ($\text{Cu}^{0.155+}\text{W}^{2.16+}\text{S}^{0.61-}$) pour la base 1 et $\text{Cu}^{0.445+}\text{W}^{2.024+}\text{S}^{0.874-}$ ($\text{Cu}^{0.552+}\text{W}^{2.256+}\text{S}^{0.84+}$) pour la base 2. Par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de Cu_2WS_4 , ne sont pas purement ioniques [11].

En outre, l'examen des charges de Mulliken permet en général d'analyser la nature des liaisons d'un système : une valeur positive de la population de recouvrement indique une liaison à caractère covalent, tandis qu'une valeur négative reflète le caractère ionique de la liaison. Dans une certaine mesure, l'analyse des charges de Mulliken permet aussi de déterminer si la liaison est forte ou pas forte. Le tableau III-8 montre la population de recouvrement. Pour les deux bases, les valeurs de la population de recouvrement diffèrent d'une méthode à l'autre mais elles sont toutes positives. Ce qui révèle un degré important de covalence pour ce composé Cu_2WS_4 . Le tableau III.8. montre aussi que les valeurs 'distances intra-atomiques entre les atomes constituant le composé sont de l'ordre des valeurs expérimentales [8] avec une valeur plus petite de W-S.

Tableau III.8: Résultats de l'analyse de population de Mulliken

		ATOME	Numéro atomique Z	Charge totale(e)	Longueur de liaison (Å)	DISTANCE	RECOUVREMENT
BASE 1	LDA	Cu	29	28.994	S	2.315	0.0197
					W	2.690	0.072
		W	74	3.869	S	2.25	0.103
					Cu	2.315	0.192
	B3LYP	S	16	16.534	W	2.25	0.103
					W	2.872	0.051
		Cu	29	28.845	S	2.37	0.176
					S	2.221	0.154
BASE 2	LDA	Cu	29	28.554	W	2.704	0.047
					S	2.33	0.148
		W	74	3.756	S	2.267	0.087
					Cu	2.33	0.148
	B3LYP	S	16	16.874	W	2.267	0.087
					W	2.795	0.036
		Cu	29	28.448	S	2.382	0.121
					S	2.231	0.126
W	74	3.744	S	2.231	0.126		
			Cu	2.382	0.121		
S	16	6.84	W	2.231	0.126		
			W	2.231	0.126		
Autres calculs [8]		Cu—S			2.34		
		Cu—W			2.74		
		W—S			2.25		

III.6. Les propriétés élastiques

III.6.1. Introduction

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations,

lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale [12]

III.6.2. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques et le module de compressibilités ont calculés en employant l'algorithme ELASTCON de CRYSTAL09[13]

Les résultats de calcul des C_{ij} (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13}) du composé CaWS_4 sont illustrés dans le tableau III-8.

Il est clair que les valeurs de c_{ij} calculées par les deux méthodes LDA et B3LYP sont différentes dans des deux bases .

Les constantes c_{11} et c_{33} déterminent la résistance a la compression linaires dans les directions des axes a,b et c .On constate que $C_{33} < C_{11}$.Ce qui explique que l'axe c est plus compressible que les axes a et b.

La constante c_{44} représente la résistance a la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (1 0 0) suivant la direction [010] et C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (010) suivant la direction [100].Les valeurs de c_{44} et c_{66} sont très faibles par rapport c_{11} et c_{33} signifiant que Cu_2WS_4 présente une faible résistance au cisaillement comparé à la compression .

Tableau III.8: les valeurs des C_{ij} en (GPa) du Cu_2WS_4 en LDA et B3LYP

	Méthode	C_{11} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)
BASE1	LDA	126.920	28.480	11.938	21.540	15.712	16.245
	B3LYP	80.475	5.099	0.241	12.735	7.526	1.206
BASE2	LDA	132.371	40.423	23.600	26.944	18.519	22.583
	B3LYP	86.538	11.258	4.821	12.952	7.951	4.850
	Expérimentale	-	-	-	-	-	-

La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [14-15] . Selon Born, une condition nécessaire à la stabilité mécanique et que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie. Pour une structure tétragonale, les critères de stabilité mécanique sont

$$\begin{aligned} (C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) &> 0 \\ C_{11} - c_{12} &> 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} &> 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} &> 0 \end{aligned}$$

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaites. Par conséquent, le composé est élastiquement stable

III.6.3. Les modules d'élasticité

Les valeurs calculées le module de compressibilité le module de rigidité, le module de Young, cisaillement et coefficient de poisson sont obtenues à partir des constantes élastiques en utilisant les formules présentées au chapitre II.

Le tableau III.9 présente ces quantités pour le matériau Cu_2WS_4 dans les deux approximations LDA et B3LYB .

Tableau III-9: Les facteurs d'anisotropie (A_u , A_{comp} , A_{shear}), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (η) pour Cu_2WS_4 calculés par LDA et B3LYP.

	Cu_2WS_4 (BASE 1)		Cu_2WS_4 (BASE2)		Autre calcul
Méthode	LDA	B3LYP	LDA	B3LYP	-
A_u	0.03	5.10	0.743	1.878	-
A_{comp}	0.06	0.0042	0.088	0.022	-
A_{shear}	0.008	1.184	0.616	0.1612	-
G	24.485	7.076	33.536	13.46	-
G_R	24.2797	1.104	35.604	11.29	-
G_V	24.6910	13.05	31.468	15.63	-
B	27.96	4.7843	39.420	10.65	-
B_R	29.66	4.814	42.91	10.893	-
B_V	26.25	4.774	35.93	10.416	-
E	56.86	14.2386	78.381	28.42	-
η	0.3329	0.0097	0.350	0.104	-
B/G	1.14	0.67	1.17	0.79	-

Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des C_{ij} avec

ceux, de même matériau, obtenus à partir des équations d'états $E(V)$

(Tableau III.5 et 6) on peut constater un accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur ces deux différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des EOS donne une idée générale concernant la fiabilité et l'exactitude de nos calculs des C_{ij} .

III.6.5. facteur d anisotropie.

Une autre propriété importante est l'estimation de l'anisotropie élastique. Les relations suivantes sont utilisées pour calculer cette isotropie [16]

$$A_U = 5(G_V / G_R) + (B_V / B_R) - 6$$

$$A_{\text{comp}} = (B_V - B_R) / (B_R + B_V)$$

$$A_{\text{shea}} = (G_V - G_R) / (G_R + G_V)$$

Au présent le facteur d anisotropie universel. Pour le cristal isotropie $A_U=0$ et pour le cristal anisotropie $A_U \neq 0$

A_{com} et A_{shear} estiment l'anisotropie du module de compressibilité (B) et du module de cisaillement ('G), respectivement.

$A_{\text{comp}} = 0$ et $A_{\text{shea}} = 0$ indiquent l'isotropie B et G sont isotropes et $A_{\text{comp}} \neq 0$ et $A_{\text{shear}} \neq 0$ montent l'anisotropie de B et G , respectivement.

Le tableau.III.9 montre une large l'isotropie dans la compression et une petite anisotropie dans le cisaillement.

Le coefficient de Poisson η , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (cas des cristaux ioniques), la valeur du η est habituellement près de 0.25 [17]. Pour les matériaux covalents η est petit ($\eta = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\eta = 0.33$ [18].

Les valeurs du coefficient de Poisson trouvées par les approximations LDA et B3LYP sont différentes . L' approximations LDA montre des liaisons covalentes car η est proche de 0.1 alors que l' approximations B3LYP montre des liaisons ioniques car est proche de 0.33 .

Pour déterminer si un matériau est fragile (brittle) où malléable (ductile), Pugh[19], a proposé la relation empirique ($B/G = 1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est malléable, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. Les valeurs du rapport B/G sont inférieures à 1.75 pour les deux

méthodes et pour les deux bases. Par conséquent ces systèmes doivent être classés comme matériaux fragiles.

On note qu'il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats.

III.6.5. Température de Debye

Les valeurs de la température de Debye θ_D des composé Cu₂WS₄ calculées par l'utilisation de la LDA et B3LYP à partir de la vitesse moyenne du son v_m calculée à partir des modules élastiques (voir chapitre I).

Nos calculs sont représentés dans le tableau (III.10) pour Cu₂WS₄ en utilisant les deux approximations LDA et B3LYB. Les vitesses longitudinale v_l transversale v_t et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Deby θ_D est calculée à partir de la vitesse moyenne du son dans la direction [100].

Tableau III.10: Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ($v_m ; v_t ; v_l$ en m/s), et température de Debye (θ_D en K) .pour les composés Cu₂WS₄

	Méthode	ρ	v_L	v_T	V_m	θ_D (K)
BASE 1	LDA	5.042	3466.8	2203.4	2422	277.06
	B3LYP	3.907	1907.7	1345.7	1459.6	275.24
BASE2	LDA	5.137	4046.8	2555	2811.5	277.74
	B3LY	4.418	2544.1	1745.4	1900.8	276.05

III.6.6-Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour le cristal Cu₂WS₄ ,sont données dans le tableau III.12. On peut constater , à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [100], comparées aux directions [001], et [111] confirmant ainsi que [100] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant la direction[111] et elles sont

lentes suivant [100] et [001].

tableaux III-12. les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [001] et [111]

		v_l^{100}	v_{t1}^{100}	v_{t2}^{100}	v_l^{001}	v_{t1}^{001}	v_{t2}^{001}	v_l^{111}	v_{t1}^{111}	v_{t2}^{111}
BASE1	LDA	5071	1539	2067	2377	1539	1539	4292	3321	1539
	B3LYP	4538	2485	1805	1142	2485	2485	3811	3055	2485
BASE2	LDA	5076	2143	2290	2805	2143	2143	4464	3329	2143
	B3LYB	4426	1045	1712	1596	1045	1045	3691	2982	1045

III.8. Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé Cu_2WS_4 par les deux approximations (LDA et B3LYB) en utilisant deux fonctions atomiques de base et cela dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CRYSTAL09.

Un sommaire de nos résultats est comme suit :

1. Propriétés structurales

✓ Nous avons calculé les paramètres de maille, le volume et le module de compressibilité pour les deux méthodes LDA et B3LYP en utilisant deux fonctions de base

2. Propriétés électroniques

✓ Nos calculs montrent que Cu_2WS_4 est de gap indirect. Sa valeur, pour les deux méthodes, est proche des valeurs trouvées dans la littérature

3. Propriété élastiques

✓ Nous avons calculé les modules d'élasticités des composé Cu_2WS_4 dans deux approximations (B3LYP et LDA).

✓ Nous avons donné une prédiction des températures de Debye et Vitesses d'ondes élastiques de ces composés.

Références III

- [1] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Harrison, N. M., Doll, K., Civalleri, B., Bush, I. J., D'Arco, P., Llunell, M. ; CRYSTAL03 User's Manual, université de Turin, Turin, 2009.
- [2] QiongJia, YongCaiZhang, , JingLi, YanChen, BinXu " Hydrothermal synthesis of Cu₂WS₄ as visible-light-activated photo catalyst in the reduction of aqueous Cr(VI) " Materials Letters 117(2014)24–27.
- [3] Monkhorst, H. J., Pack, J. D.; *Phys. Rev.* 13, 5188, 1976
- [4] Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* 3, 214, 1982
- [5] *LoptCG*(Shell Procedure for numerical gradient optimisations) written and developed by Zicovich-Wilson, C. M., Universidad Autonoma del Estado de Morelos, Mexico, 1998
- [6] TAIFOURI.CH,DEGDAGUI.DJ, Mémoire de Master, "Etude Ab initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques des s/c à base de bore BX(X=As, Bi)" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2014
- [7] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390 (1994).
- [8] Li-Yong Gan and Udo Schwingenschlögl "Two-dimensional square ternary Cu₂MX₄(M = Mo, W; X = S, Se) monolayers and nanoribbons predicted from density functional theory" *PHYSICAL REVIEW B* 89, 125423 (2014)

- [9] H. KHELIFA, Thèse de doctorat "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XN\text{Ca}_3$," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [10] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 ~1955.
- [11] F. Birch, J. Geophys. Res. B 83 (1978) 1257.
- [12] N. CHOUIT, Thèse de doctorat "Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF_3 et SrLiF_3) par la méthode FP-LAPW," Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.
- [13] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, University of Torino, University of Torino, Torino, Italy.2006
- [14] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36 (1940) 160.
- [15] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon,
- [16] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewshi, Phys. Rev. Lett., 101, 055504 (2008).
- [17] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. Phy. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [18] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [19] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé Cu_2WS_4 .

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place.

Nous avons utilisé un calcul *ab-initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière Self-consistent en utilisant des fonctions de base de type gaussienne implémentée dans le code CRYSTAL09. Nous avons utilisé deux différentes bases atomiques, une base étendue et une autre rétrécie caractérisant le pseudo-potentiel.

Dans le traitement du terme d'échange, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et B3LYP.

Nous avons effectué les tests de convergence nécessaires et l'optimisation géométrique pour les des fonctions de base de la structure étudiée.

Nos résultats obtenus de l'étude de propriété électronique indiquent que le gap d'énergie est indirect (Z-A) pour les deux bases utilisées.. Les valeurs du gap obtenues par les deux approximations LDA et B3LYP sont plus proches de celles de l'expérience et de la théorie

Ensuite, nous avons calculé les constants élastiques. Les valeurs trouvées sont différentes d'une fonctionnelle à l'autre et d'une base à l'autre.

Généralement la base étendue donne des résultats importants par rapport à ceux de la base rétrécie. Normalement la base 1 est meilleure. La valeur du gap obtenue par la base 1 est plus proches de l'expérience

A notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique, concernant les propriétés élastiques, n'est disponible pour la comparaison de nos calculs.

ANNEXE A: Bases atomiques (BASE1) non optimisées

Cu	W
29 8	274 4
0 0 8 2.0 1.0	INPUT
398000.0 0.000227	6. 6 6 5 6 0 0
56670.0 0.001929	329.3529656 -0.1457448 -2
12010.0 0.01114	113.6102932 -43.8187612 -1
3139.0 0.05013	39.9308141 -229.4536668 0
947.2 0.17031	11.0046548 -101.4253295 0
327.68 0.3693	3.3099176 -24.2972893 0
128.39 0.4030	1.0597874 -3.8771269 0
53.63 0.1437	120.7193610 2.7625960 -2
0 1 6 8.0 1.0	40.4863153 90.9432757 -1
1022.0 -0.00487 0.00850	12.2414413 212.5686798 0
238.9 -0.0674 0.06063	3.3536130 54.6162565 0
80.00 -0.1242 0.2118	0.7254557 20.7664520 0
31.86 0.2466 0.3907	0.5842076 -7.5448433 0
13.33 0.672 0.3964	97.7263572 1.8994679 -2
4.442 0.289 0.261	32.0030370 53.3500287 -1
0 1 4 8.0 1.0	10.3044815 131.0179317 0
54.7 0.0119 -0.0288	2.8403761 30.9930029 0
23.26 -0.146 -0.0741	0.5753263 8.8195349 0
9.92 -0.750 0.182	80.9725549 2.9410060 -2
4.013 1.031 1.280	29.8854425 52.8348829 -1
0 1 1 1.0 1.0	10.7716934 132.5222840 0
1.582 1.0 1.0	2.7612542 50.2360265 0
0 1 1 0.0 1.0	2.0639584 -14.2411625 0
0.596 1.0 1.0	0.3408971 -0.2994311 0
0 1 1 0.0 1.0	0 1 1 2. 1.
0.150 1.0 1.0	0.6000 1.00000
0 3 4 10.0 1.0	1.00000
48.54 0.031	0 1 1 0. 1.
13.55 0.162	0.200 1. 1.
4.52 0.378	0 3 3 4. 1.
1.47 0.459	1.2230 0.09700
0 3 1 0.0 1.0	0.9630 0.24100
0.392 1.0	0.3770 0.53000
	0 3 1 0. 1.
	0.2600 1.00000
S	
16 6	
0 0 8 2.0 1.0	
109211.0 0.0002520	
16235.206 0.0019934	
3573.0286 0.0111177	
943.23811 0.0498945	
287.26179 0.1661455	
99.914226 0.3627018	
38.602137 0.4108787	
15.531224 0.1457875	
0 1 6 8.0 1.0	

281.22171 -0.0057780 0.0081427
67.106575 -0.0665855 0.0565570
21.794135 -0.1203552 0.2039582
8.2097646 0.2741310 0.3973328
3.4178289 0.6463829 0.3946313
1.5452225 0.2925792 0.1544345
0 1 3 6.0 1.0
4.3752432 -0.1750000 -0.0613439
1.8096201 -0.5938952 0.1272251
0.6833985 0.8298996 1.2215893
0 1 1 0.0 1.0
0.2413 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.106 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.383 1.0
99 0

ANNEXE B: Bases atomiques (BASE 2) non optimisées

Cu	W
29 8	274 4
0 0 8 2.0 1.0	INPUT
398000.0 0.000227	6. 6 6 5 6 0 0
56670.0 0.001929	329.3529656 -0.1457448 -2
12010.0 0.01114	113.6102932 -43.8187612 -1
3139.0 0.05013	39.9308141 -229.4536668 0
947.2 0.17031	11.0046548 -101.4253295 0
327.68 0.3693	3.3099176 -24.2972893 0
128.39 0.4030	1.0597874 -3.8771269 0
53.63 0.1437	120.7193610 2.7625960 -2
0 1 6 8.0 1.0	40.4863153 90.9432757 -1
1022.0 -0.00487 0.00850	12.2414413 212.5686798 0
238.9 -0.0674 0.06063	3.3536130 54.6162565 0
80.00 -0.1242 0.2118	0.7254557 20.7664520 0
31.86 0.2466 0.3907	0.5842076 -7.5448433 0
13.33 0.672 0.3964	97.7263572 1.8994679 -2
4.442 0.289 0.261	32.0030370 53.3500287 -1
0 1 4 8.0 1.0	10.3044815 131.0179317 0
54.7 0.0119 -0.0288	2.8403761 30.9930029 0
23.26 -0.146 -0.0741	0.5753263 8.8195349 0
9.92 -0.750 0.182	80.9725549 2.9410060 -2
4.013 1.031 1.280	29.8854425 52.8348829 -1
0 1 1 1.0 1.0	10.7716934 132.5222840 0
1.582 1.0 1.0	2.7612542 50.2360265 0
0 1 1 0.0 1.0	2.0639584 -14.2411625 0
0.596 1.0 1.0	0.3408971 -0.2994311 0
0 1 1 0.0 1.0	0 1 1 2. 1.
0.150 1.0 1.0	0.6000 1.00000 1.00000
0 3 4 10.0 1.0	0 1 1 0. 1.
48.54 0.031	0.200 1. 1.
13.55 0.162	0 3 3 4. 1.
4.52 0.378	1.2230 0.09700
1.47 0.459	0.9630 0.24100
0 3 1 0.0 1.0	0.3770 0.53000
0.392 1.0	0 3 1 0. 1.
	0.2600 1.00000
S	
216 3	
DURAND	
0 1 3 6.0 1.0	
2.827768 -0.354607 -0.056186	
2.093537 0.688656 0.0456255	
0.491587 -0.656475 0.537546	
0 1 1 0.0 1.0	
0.13 1.0 1.0	
0 3 1 0.0 1.0	
0.21 1.0	
99 0	

ANNEXE B:**❖ Géométries optimisées (BASE1)**

LDA	Cu2WS4(LDA) CRYSTAL 0 0 0 121 5.38018045 9.96061934 3 29 0 -0.5 0 274 0 0 0 16 0.239 0.239 0.132 END
B3LYP	Cu2WS4(B3LYP) CRYSTAL 0 0 0 121 5.56393903 12.01718398 3 29 0 -0.5 0 274 0 0 0 16 0.227 0.227 0.109 END

❖ Géométries optimisées (BASE2)

LDA	Cu2WS4(LDA) CRYSTAL 0 0 0 121 5.40670533 9.67942606 29 0 -0.5 0 274 0 0 0 16 0.24 0.24 0.137 END
B3LYP	Cu2WS4(B3LYP) CRYSTAL 0 0 0 121 5.58931698 10.531099443 29 0 -0.5 0 274 0 0 0 16 0.239 0.239 0.125 END

المخلص:

الهدف من هذا العمل هو حساب الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) للمركب Cu_2WS_4 لهذا الغرض استخدمنا نظرية الدالية للكثافة DFT و طريقة الروابط القوية LCAO مع التقريبين LDA و B3LYP للمركب Cu_2WS_4 ولقد حددنا الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) والنتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية. هذا العمل انجز ببرنامج CRYSTAL 09

الكلمات المفتاحية: برنامج الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) (CRYSTAL09, DFT, LCAO)

Abstract:

The aims of this work is to calculation of structural, electronic and elastic compounds of Cu_2WS_4 . The calculations are conducted in the framework of the density-functional theory (DFT) using a Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO).

We have used two approximations LDA and GGA for the two compounds. We have determined the structural, electronic and elastic properties. The results obtained are compared with other experimental and theoretical works.

The calculations were performed using CRYSTAL09.

Keywords: code CRYSTAL09, DFT, LCAO, structural properties, electronic and elastic.

Résumé:

Le but du présent travail est le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé Cu_2WS_4 .

Les calculs sont conduits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des liaisons forts LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbital).

Nous avons ainsi utilisé deux approximations LDA et B3LYP pour les deux bases.

Nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques et élastiques. Les résultats obtenus sont comparé avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux.

Ce travail est réalisé avec le code CRYSTAL09.

Mots clés : code CRYSTAL09, DFT, LCAO, propriétés structurales, électroniques et élastiques.