



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

THÈME :

Calcul ab-initio des propriétés
structurales et élastiques du CuSc et CuPd

Préparé par : BETTICHE Azzeddine

Soutenu le : 06/07/2019

Devant le jury :

Président :	BENCHIHEUB Nadjat	MCB	Université de BBA
Rapporteur :	LABGA Noudjoud	MCB	Université de BBA
Examineur :	BERREHAIL Mounira	MCB	Université de BBA

Année Universitaire 2018-2019

Remerciement

Louange et Remerciement pour mon Dieu « Allah » qui m'a donné l'adjuration et l'endurance pour avoir pu atteindre ce but, et d'avoir guidé mes pas afin d'éviter toutes les épines durant mon travail.

Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à Madame Labгаа Noujoud pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseils et leur confiance. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier le Docteur Ben Chiheub Najet qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse mes sincères remerciements à madame Brrahail Mounira , pour avoir accepté de faire partie du jury comme examinateur . Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

je remercie tous les enseignants et les enseignantes pour avoir accepté de me guider durant les cinq ans d'études.

J'adresse également mes remerciements à mes très chers collègues et amis du étude :

*K, bachir , B soufiane , B. saadi K, Samir, B. Hamza , B. Med Amine, R, Amine ,
C. Badr , H. Derard, K, nabil , Ben Sadallah. H*

Et mes amies de travail : M. Rafik et B. Abase

Pour leurs conseils et leur aide tout au long de la réalisation de ce travail.

Merci a tous

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes chers frères et ma soeur

A toute ma famille, proche ou éloignée

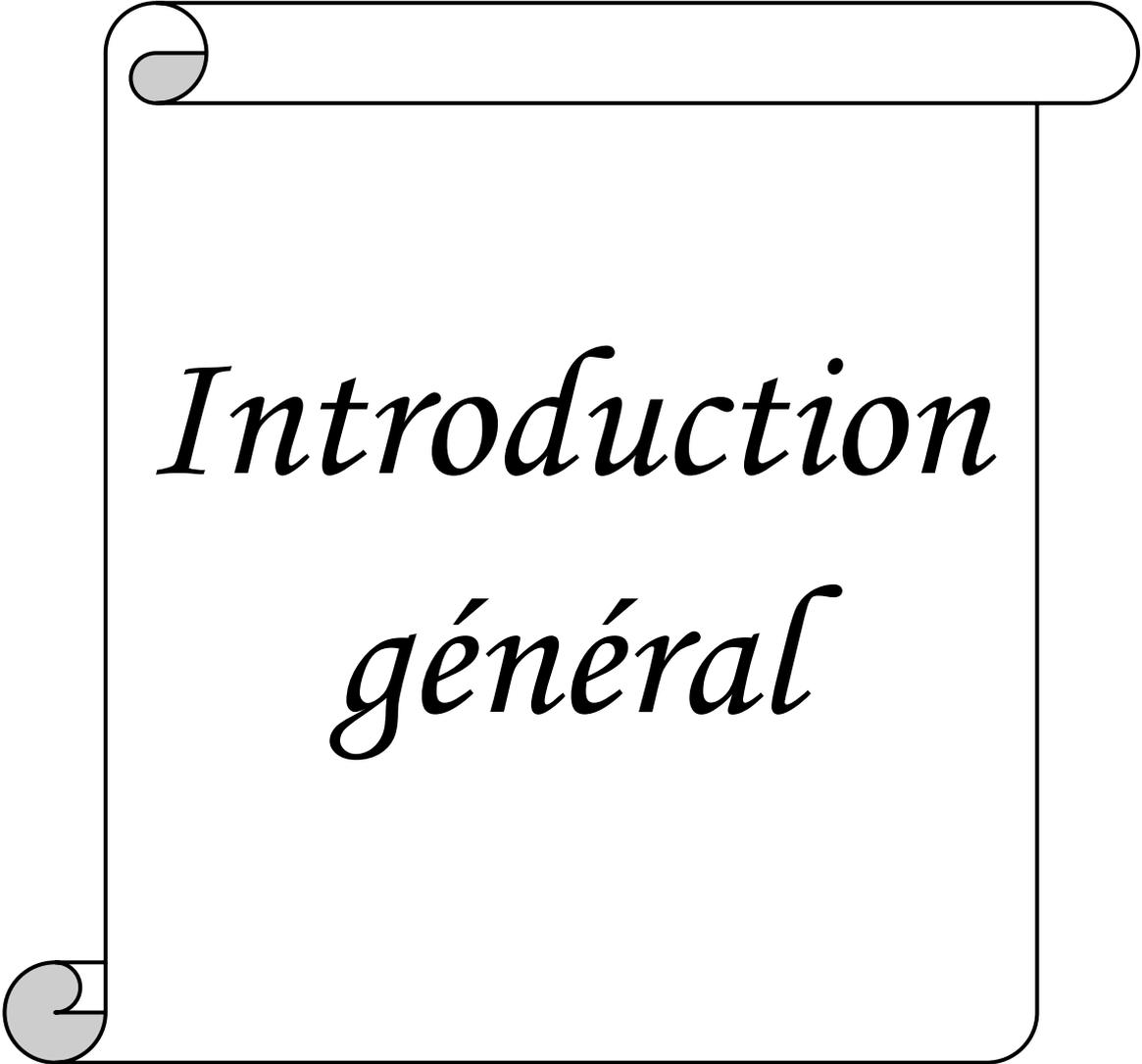
A toute mes amie de étude et travail.

Bettiche Azzeddine

Sommaire

Introduction général	01
Partie théorique	
I. Rappel théorique sur les méthodes de premier principe	03
I.1. Introduction	03
I.2. Equation de Schrödinger.....	03
I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	04
I.2.2. L'approximation de Hartree (des électrons libres)	04
I.2.3. L'approximation de Hartree-Fock	05
I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	06
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	06
I.3.2. Equation de Kohn et Sham	07
I.3.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	08
I.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	08
I.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	09
I.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	10
II. Le pseudopotentiel	12
II.1. Les ondes planes	13
II.2. Pseudopotentiels à norme conservée	13
Références	15
 Partie de résultats et discussions	
III. Résultats et discussions	
III.1. Introduction	17
III.2. Propriétés structurales des matériaux	17
III.2.1. Méthode de calcul ab- initio	18
III.2.3. Les tests de convergence	18
III.2.3.1. Convergence par rapport à l'énergie de coupure	19
III.2.3.2. Convergence par rapport aux nombre de points k	23
III.2.2. Propriétés structurales du CuSc et CuPd	26
III.3. Les Propriétés élastiques des matériaux	29
III.3.1. Le tenseur des contraintes	30
III.3.2. Le tenseur de déformation	31

III.3.3. La loi de Hooke	32
III.3.4. Notation de Voigt	32
III.3.5. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique	34
III.3.5.1. Tenseur des constantes élastiques	34
III.3.5.2. Déformation	34
III.3.6. Calcul des constantes élastiques	35
Références	39
Conclusion	41



*Introduction
général*

Introduction général

Aujourd'hui les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts, de l'amélioration des performances et de la productivité. Les pièces constitutives de machines ou équipements doivent résister à des sollicitations nombreuses :

- sollicitations internes : contraintes mécaniques, fatigue, fluage... ;
- sollicitations externes : frottement, abrasion, température, érosion, frettage... ;
- sollicitations environnementales : corrosion, oxydation, attaque chimique, chaleur...

La science des matériaux est l'un des secteurs d'activité le plus concerné par cet engouement puisqu'elle est le plus souvent à l'origine des matières premières nécessaires au développement de nouvelles applications technologiques et ce, dans divers domaines (électronique, optique, catalyse...).

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à une étude *ab initio* des composés CuSc et CuPd, La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire subdivisées à deux parties :

La première partie présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la D-F-T sont exposés, et on va voir que le résultat le plus important de cette théorie est d'aboutir à une expression de l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité de charge électronique à l'état fondamental. Nous présentons, aussi la théorie du pseudo-potentiel.

Introduction général

La deuxième partie de ce manuscrit nous présentons les résultats de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales et élastiques des deux composées CuSc et CuPd dans la phase cubique simple. Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques des autres chercheurs.

Enfin, nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale de cette étude.



*Patrie
théorique*

I. Rappel théorique sur les méthodes de premier principe

I.1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs méthodes ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

I.2. Equation de Schrödinger

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux α et n électrons i [2-3].

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I-1})$$

Avec :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre)

H : est l'opérateur Hamiltonien du système défini par :

$$\mathbf{H} = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right\}}_{T_{\alpha}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\}}_{T_i} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{V_{\alpha\beta}} - \underbrace{\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}}_{V_{\alpha i}} + \underbrace{\sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{ij}} \quad (\text{I-2})$$

Avec :

$\hbar = h / 2\pi$; h : représentent le constant de Planck.

M_{α} : La masse du noyau α .

N : est le nombre d'atomes dans le cristal.

m est la masse de l'électron.

n : est le nombre d'électrons

Z_{α} et Z_{β} : sont la charge des noyaux α et β .

Les deux premiers termes (T_α, T_i) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau/noyau ($V_{\alpha\beta}$), noyau/électron ($V_{\alpha i}$), et électron/électron (V_{ij}).

La résolution de l'équation (I-1), pour un système à plusieurs particules, est rendue impossible à cause des nombreuses interactions mises en jeu, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations, la première étant l'approximation de Born-Oppenheimer.

1.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927 Born et Oppenheimer [4] ont proposé une simplification de la résolution de l'équation (I-1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que l'électron se déplace beaucoup plus rapide que les noyaux, ceci étant due à la masse beaucoup plus faible des électrons.

Cela permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme produit de deux fonctions ϕ pour les électrons et Ψ pour les ions.

Donc l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_n = E_n \phi_n \quad (I-3)$$

R_α : Ne sont pas des variables mais des positions des noyaux

$r_{i,j}$: vecteurs positions des électrons.

Cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interactions électron-électron).

1.2.2. L'approximation de Hartree (des électrons libres) :

Cette approximation introduite par Hartree en 1928 [5], considère que les particules sont indépendantes de telle sorte que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux, donc la fonction ϕ_i peut-être écrite sous la forme d'un produit des fonctions d'ondes individuelles ϕ_i de toutes les particules constituant le système.

$$\phi[\{r_i\}] = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (I-4)$$

Ce produit mène ont équation effective de Schrödinger, appelées équation de Hartree, pour chaque ϕ_i :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{|\phi_j(r)|^2}{|r_i - r|} dr - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (I-5)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième représente le potentiel coulombien généré par tous les autres électrons et le troisième est le potentiel d'attraction coulombien généré par les ions.

Les fonctions d'ondes ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli [6]. Pour cela il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ce qui est l'*approximation de Hartree-Fock*.

1.2.3. L'approximation de Hartree-Fock :

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [7] de N fonction ϕ_i :

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(r_1) & \dots & \dots & \phi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (I-6)$$

La minimisation de l'énergie de l'Hamiltonien (I-5) par rapport à la variation des ϕ_i nous donne un autre Hamiltonien effectif :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j(r_j)|^2}{|r_i - r|} dr_j - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \phi_i(r_i) - e^2 \sum_{\alpha} \int \frac{\phi_j^*(r_i) \phi_j(r_i) \phi_i(r_i)}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (I-7)$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien.

Malgré le terme d'échange cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [8].

Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé. Hohenberg et Kohn, en 1964 [9] , ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [10] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9] :

Premier théorème: Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle du deuxième à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du système, à l'état fondamental, est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (I-8)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la théorie de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est calculée en utilisant la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé ; et à travers ce Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxième théorème: Hohenberg et Kohn ont montré (en se basant sur le *principe* variationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I-9)$$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (I-10)$$

Où :

V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules, $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (I-11)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

I.3.2. Equation de Kohn et Sham:

En 1965 Kohn et Sham (KS) [10].proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\vec{r})d^3\mathbf{r} \quad (I-12)$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-13})$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-14})$$

Avec $V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

et $\varphi_i(\mathbf{r})$ sont les état d'une seule particule et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est donnée par la somme des orbitales occupée comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-15})$$

Pour résoudre le système d'équations (I-13) il faut donner une forme analytique à l'énergie i d'échange et de corrélation E_{xc} .

I.3.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus, résultant de l'application de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination nécessite de faire d'autres approximations [11].

I.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) [12] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène [13]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] d^3\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{I-16})$$

Où ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange- corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation : LSDA), ou l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I-17)$$

Où E_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange- corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (I-18)$$

Où $E_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $E_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation. $E_{xc}(\rho)$ La fonctionnelle peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, Perdew et Wang [14.15] .

I.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [16] .

Dans ce cas, la contribution $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I-19)$$

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

I.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

L'équation (II-13) est l'équation de Kohn et Sham mono électronique. On observe que le potentiel dépend de la densité électronique qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons qui elles même dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, etc. donc la résolution doit s'effectuer de manière auto-cohérente (Self-Consistent Field). La procédure habituelle est décrite sur l'organigramme de la figure (I-1) : en partant d'une valeur initiale de la densité de charge ρ_{in} , on calcule le potentiel ensuite on résout l'équation de Kohn et Sham. A partir des orbitales de Kohn et Sham on détermine une nouvelle densité ρ_{out} (eq (III-6)). Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-20})$$

i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

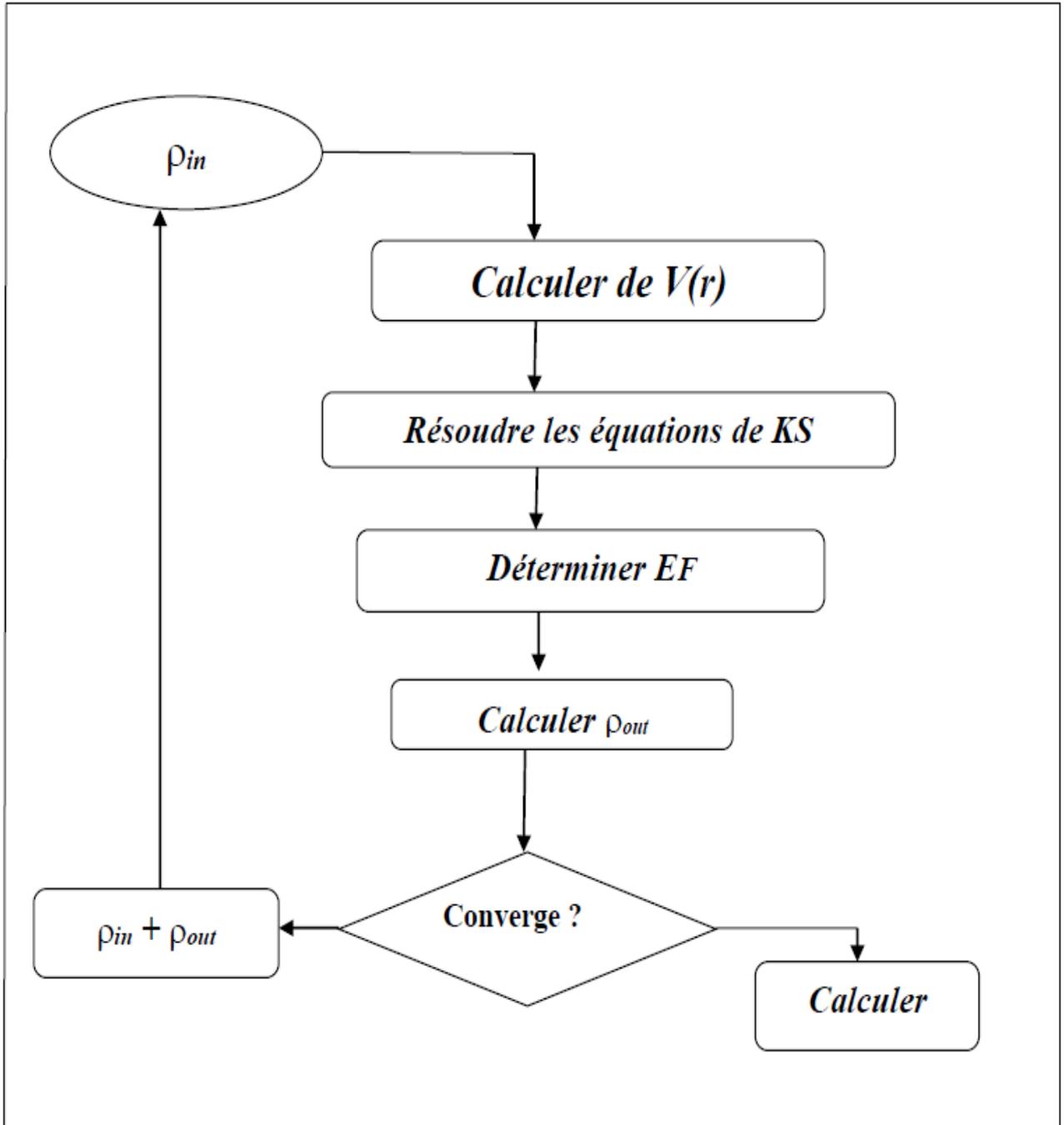


Figure (I.1) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité.

II. Le pseudopotentiel

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé [17] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\phi^{ps}(r)$ (figure (II.1)). L'égalité $\phi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\phi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [18].

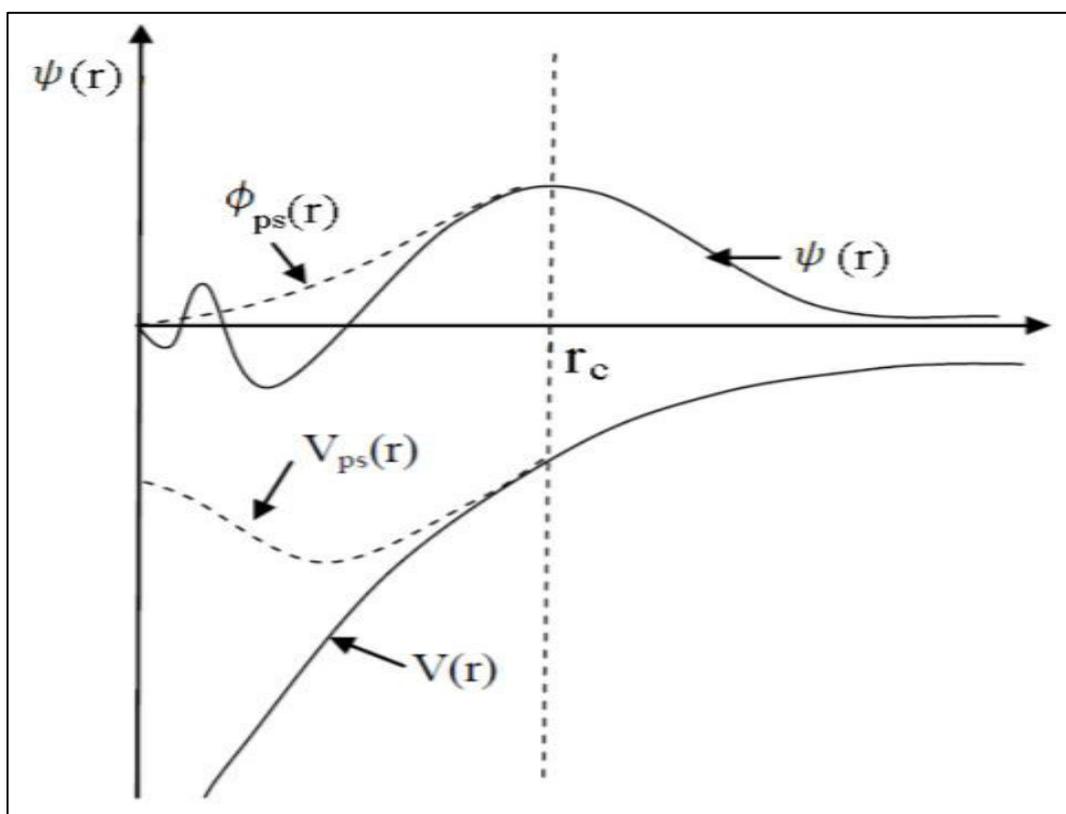


Figure (II.1): le potentiel de tout-électron (lignes continues), le pseudopotentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence [19]).

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [19].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les Pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [19].

II.1. Les ondes planes

La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W pour Orthogonalized Planes Waves) fut mise au point par Herring en (1940) [20]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semiconducteurs, des isolants et des métaux.

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \vec{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i, \vec{k}+\vec{g}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [19].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoff energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

II.2. Pseudopotentiels à norme conservée :

Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une Place spéciale dans le développement des pseudopotentiels ab-initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, L'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La Condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude, de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

Contrairement à l'approche PKA (Phillips et Kleinman 1959 pour le potentiel et Antoncik 1954, 1959 pour la Fonction) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\tilde{\Psi}_i^v(\mathbf{r})$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, Les pseudofonctions à norme conservée sont $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$ normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (*All Electron*). Un exemple de pseudopotentiel à norme conservé est celui de Troullier et Martins[21] et Pseudopotentiels de Hartwigzen Goedecker Hutter [22]

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] P.E Lippens, Matériaux complexes, Montpellier (1999).
- [3] M.L. Doublet, Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer (1999).
- [4] M. Born. J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87.457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Comb.Phil.Soc. 24, 89 (1928).
- [6] W. Pauli, The Connection Between Spin and Statistics, Phys. Rev 58, 716 (1940).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev 81, 385 (1951).
- [8] Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1927, 23, 452. Fermi, E. Rend. Accad. 1927, 6, 602. Fermi, E. Z. Phys. 1928, 48, 73. Fermi, E. Rend.Accad. 1928, 7, 342
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864..
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [11] A.Rouabhia, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn,Al,Ga,et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [13] T.Martens, J.D’HAEN, T.Munters, Z.Beelen, L. Goris, J. Manca, M.D’OLIESLAEGER D.Vanderzande, L.D. Schepper, R.Andriessen, Synthetic metal 138.243-247, (2003).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [15] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996) .
- [16] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations .Pys .Rev. B. 50(70):4957,Aug1994..
- [17] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222 (1980).

- [18] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045 (1992).
- [19] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* 9, 115 (1989).
- [20] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1 169 (1940)
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B.* 43, 1993 (1991)
- [22] C.hartwigsen, S. Goedecker, and J. hutter, *Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn* *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).



Résultats

et

discussions

III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés physique. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés.

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés structurales, élastique du CuSc et CuPd, en utilisant le code Abinit basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudopotentiel.

III.2. Propriétés structurales des matériaux

Les composés qu'on va étudier dans notre travail ont une structure B2 (binaires) cette structure ordonnée correspond à celle du CuSc et CuPd . elle peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes $(0,0,0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ (figure. III.1).

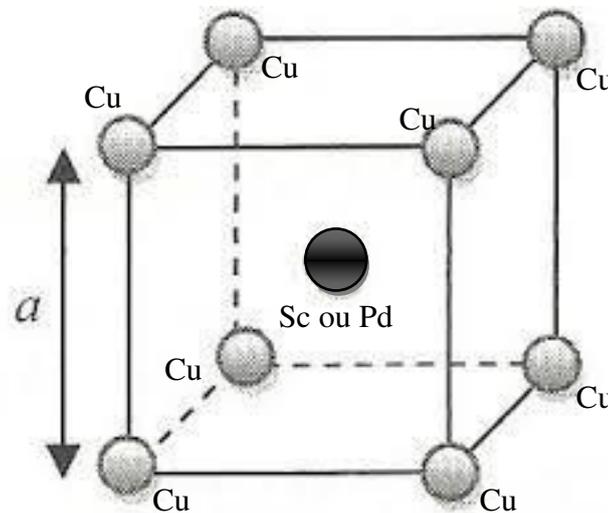


Figure (III.1) : La structure cubique simple

III.2.1. Méthode de calcul ab- initio

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode de pseudopotentiel implanté dans le code ABINIT. Le code ABINIT (URL <http://www.abinit.org>) est un logiciel fondé sur la méthode (DFT), il est développé en premier lieu par Xavier Gonze, Jean-Michel Beuken [1] de l'unité Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique, ABINIT est basée sur un développement d'ondes planes des fonctions d'onde électroniques, avec une représentation du système périodique dans une cellule, dans des conditions limites périodiques (Bloch). Cette représentation est particulièrement adaptée pour les études de cristal. Pour les pseudopotentiels qui permettent d'éliminer le traitement explicite des électrons de cœur, et de se concentrer sur la formation des liaisons et des propriétés de réponse des électrons de valence, ABINIT possède une vaste bibliothèque des pseudopotentiels à norme conservés, pour toute la table périodique. Dans notre travail on a utilisé ceux proposées par Trouiller Martin [2]. La forme proposée par TETER et PADE [3] (1993) est utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale, cette forme reproduit celle de PERDEW WANG qui reproduit à son tour celle de CEPERLEY ALDER. Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points \mathbf{k} de Monkhorst et Pack [4].

Avant de commencer les calculs, des tests doivent être effectués pour assurer la convergence.

III.2.2. Les tests de convergence

Premièrement et avant tout, on a fait des tests de convergence sur deux paramètres essentiels :

- L'énergie de coupure « Ecut » qui joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence, ce paramètre fixe la taille de la base d'ondes planes utilisées dans les calculs, il est important de faire un bon choix de ce paramètre. Pour ce faire on procède de la façon suivante : en calcul l'énergie total pour plusieurs valeurs de cette énergie de coupure lorsque on trouve que la valeur de l'énergie total n'évolue plus avec l'augmentation de l'énergie de coupure on peut dire que la convergence vers la valeur minimale est atteinte. La première valeur de Ecut qui donne le minimum d'énergie est choisi pour continuer avec les autres calculs.
- Le nombre de points \mathbf{k} , désigné par n_{kpt} , pris en compte dans l'intégration à travers de la 1ère zone de Brillouin. Son choix se fait de la même façon que pour Ecut, c-à-d en cherche la première valeur de **n_{kpt}** qui donne la stabilisation de l'énergie totale dans sa courbe en fonction du nombre de point \mathbf{k} .

Il faut noter que l'énergie totale a été calculée à 10^{-6} Hartree près, c'est-à-dire que l'itération self-consistance est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés.[5]

III.2.3.1. Convergence par rapport à l'énergie de coupure

Pour le composé CuSc

Fichier.files: joue le rôle de fichier principale qui fait appel à tous les fichiers nécessaire pour faire le calcul.

abinis.exe: un fichier exécutable qui fait l'exécution de calcul à travers la commande « abinise.exe <Fichier.files> log »

Fichier.in: le fichier d'entrée «input files »

29cu.pspnc: le fichier pseudopotentiel de l'atome Cu.

21sc.pspnc: le fichier pseudopotentiel de l'atome Sc .

Le fichier Fichier.files s'écrit comme suit :

```
-----  
Fichier.in  
Fichier.out  
Fichieri  
Fichiero  
Fichier  
29cu.pspnc  
21sc.pspnc  
-----
```

Le fichier Fichier.in s'écrit comme suit :

```
-----  
ndtset 7  
occopt 4  
smear 0.05  
#Definition of the unit cell  
acell 3*6.141
```

```
rprim 1.0 0.0 0.0  
      0.0 1.0 0.0  
      0.0 0.0 1.0
```

```
#Definition of the atom types
```

```
ntype 2
```

```
zatnum 29 21
```

```
#Definition of the atoms
```

```
natom 2
```

```
type 1 2
```

```
xred
```

```
  0.0 0.0 0.0
```

```
  0.5 0.5 0.5
```

```
#Definition of the planewave basis set
```

```
ecut: 30
```

```
ecut+ 10
```

```
#Definition of the k-point grid
```

```
kptopt 1
```

```
ngkpt 4 4 4
```

```
nshiftk 1
```

```
shiftk 0.5 0.5 0.5
```

```
#Definition of the SCF procedure
```

```
nstep 50
```

```
toldfe 1.0d-6
```

```
diemac 12.0
```

```
-----
```

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.1) et tracés sur la figure (III.2).

Tableau (III.1) : La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuSs

Energie de Coupure (Hartree)	Energie de total (Hartree)
30	-5.5881903096E+01
40	-5.5936950499E+01
50	-5.5937560674E+01
60	-5.5938846646E+01
70	-5.5939378169E+01
80	-5.5939463802E+01
90	-5.5939474471E+01

On va représenter La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuSc dans la figure (III.2)

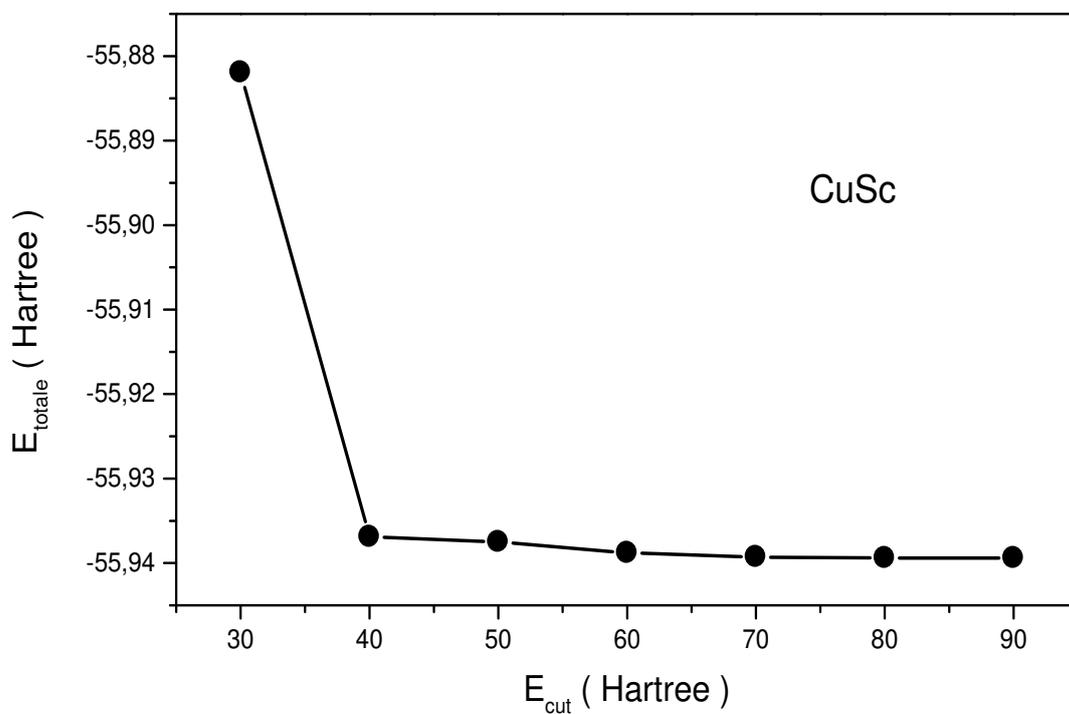


Figure III. 2 : La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuSc

La figure (III.2) représente la courbe d'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuSc. On note que lorsque l'énergie de coupure augmente, l'énergie totale diminue rapidement ensuite elle devient constante à partir d'une valeur de 70 Hartree de l'énergie de coupure (1 Hartree = 27.211396 eV). Il est donc raisonnable de choisir une énergie de coupure égale à 70 Hartree pour continuer le reste des calculs pour le CuSc .

Pour le composé CuPd

on utilise **46pd.pspnc** comme un fichier pseudopotentiel de l'atome Pd .

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.2) et tracés sur la figure (III.3) :

Tableau (III.2) : La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuPd

Energie de Coupure (Hartree)	Energie de Coupure (Hartree)
30	-8.9565790329E+01
40	-8.9621852053E+01
50	-8.9622587198E+01
60	-8.9623884402E+01
70	-8.9624416437E+01
80	-8.9624503204E+01
90	-8.9624512857E+01

On va représenter La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuPd dans la figure (III.3)

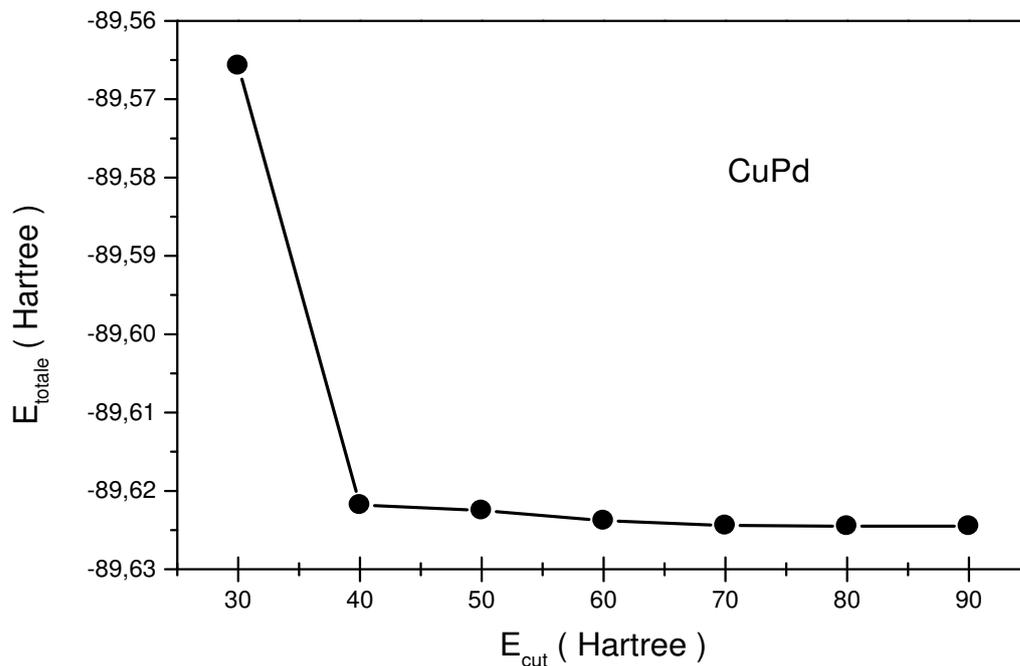


Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuPd

La figure (III.3) représente la courbe d'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le CuPd. On note que lorsque l'énergie de coupure augmente, l'énergie totale diminue rapidement ensuite elle devient constante à partir de la valeur critique de 70 Hartree de l'énergie de coupure. Il est donc raisonnable de choisir une énergie de coupure égale à 80 Hartree qui est largement suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale et pour effectuer le reste des calculs pour le CuPd.

III.2.3.2. Convergence par rapport aux nombre de points k

Le calcul ce fait de la même façon que pour l'énergie de coupure, le seul changement est que maintenant dans le fichier d'entré on fixe la valeur de Ecut a la valeur trouver dans le premier test de convergence et on fait varier le nombre de points k en ajoutant ces lignes dans le fichier d'entré:

```
ngkpt1 2 2 2 # 1 points
ngkpt2 4 4 4 # 4 points
ngkpt3 6 6 6 # 10 points
ngkpt4 8 8 8 # 20 points
ngkpt5 10 10 10 # 35 points
```

Pour le composé CuSc

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.3) et tracés sur la figure (III.4).

Tableau (III.3) : *La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le CuSc*

Nombre de points k	Energie Totale (Hartree)
1	-5.5905093341E+01
4	-5.5937560674E+01
10	-5.5939451336E+01
20	-5.5940620079E+01
35	-5.5940983103E+01

On va représenter la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le CuSc dans la figure (III.4)

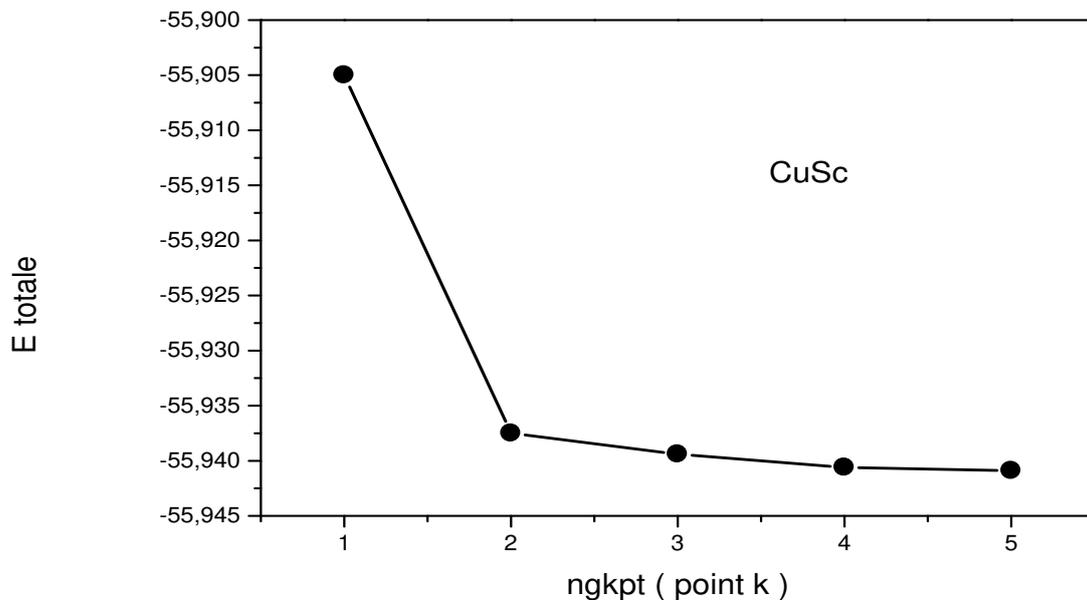


Figure (III.4) : *La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le CuSc*

Cette figure représente la variation de l'énergie totale en fonction de nombre de points spéciaux k pour le composé CuSc. On voit bien que l'énergie totale n'évolue plus avec l'augmentation des nombres de points au-delà de 20 points k . Cela s'explique par le fait qu'avec ce nombre de points spéciaux, on aura les mêmes valeurs d'énergie qu'avec d'autres nombre de points k plus grands, ce qui signifie qu'un choix de $8 \times 8 \times 8$ points pour le nombre de points spéciaux est largement suffisant pour obtenir une très bonne convergence de l'énergie totale.

Pour le composé CuPd

Les résultats obtenu son donnés dans le tableau (III.4) et tracés sur la figure (III.5).

Tableau (III.4) : La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le CuPd

Nombre de points k	Energie Totale (Hartree)
1	-8.9679805157E+01
4	-8.9626670194E+01
10	-8.9622587198E+01
20	-8.9621418165E+01
35	-8.9621024561E+01

On va représenter la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le CuPd dans la figure (III.5)

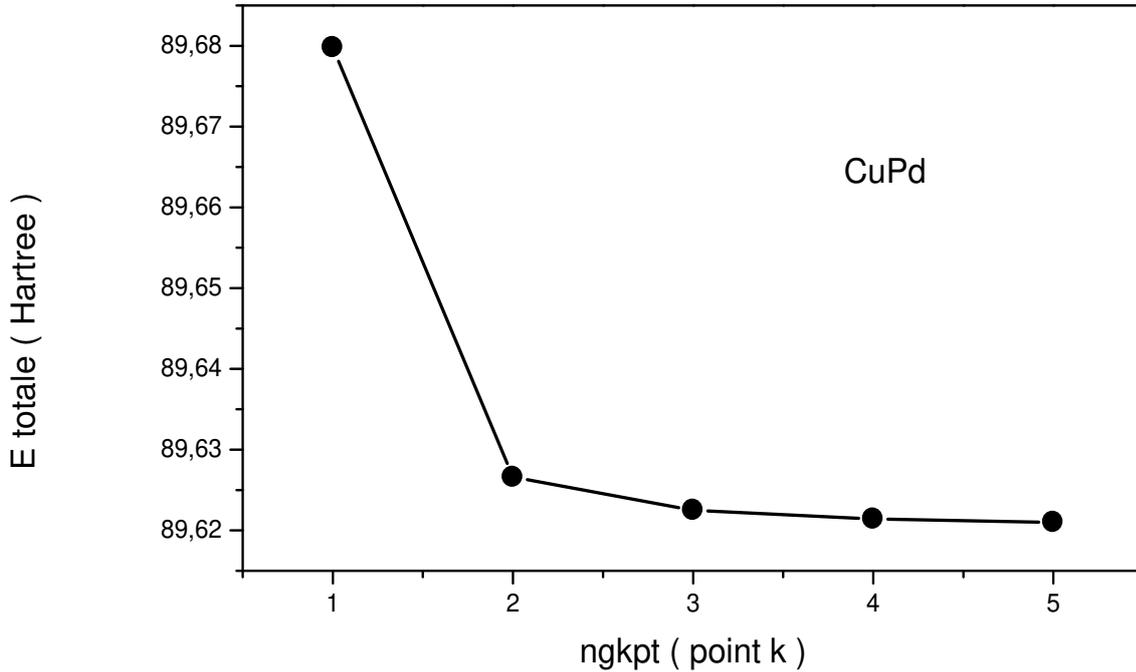


Figure (III.5) : *La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la 1ère zone de Brillouin pour le CuPd*

On voit bien aussi, à partir de cette courbe, que l'énergie totale n'évolue plus avec l'augmentation des nombres de points au-delà de 20 points k. Donc le choix de 8x8x8 points pour le nombre de points spéciaux est largement suffisant pour obtenir une très bonne convergence de l'énergie totale pour le composé CuPd.

III.2.2. Propriétés structurales du CuSc et CuPd.

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure des matériaux, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B', elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. Ces propriétés peuvent être déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [6]:

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.

B' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (III-2)$$

Où à $P=0$, B_0 est le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(v)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (III-3)$$

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume.[7]

Les figures III-6 et III-7 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CuSc et CuPd, respectivement.

Dans une deuxième méthode la géométrie d'équilibre est donnée directement par le code de calcul.

Pour une géométrie donnée, *ABINIT* est capable de calculer analytiquement les forces sur les atomes et les contraintes sur la cellule. Ces informations doivent permettre de démarrer une optimisation de la position atomique et les paramètres de maille élémentaire: des nouvelles géométries d'essai sont générées, dont les forces et les contraintes correspondantes sont évaluées. Basé sur la répétition de cette étape de base, différents algorithmes sont disponibles pour optimiser la géométrie, dans notre cas c'est la méthode [8]

Après quelques itérations, les exigences sur les forces et les contraintes résiduelles, telles que définies par les utilisateurs, sont remplies, et la géométrie est considéré comme convergée. Donc, on obtient la première valeur de paramètre de maille d'équilibre. Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau (a_0), calculées à l'aide des approximations la LDA et la GGA sont données dans le tableau III-5.

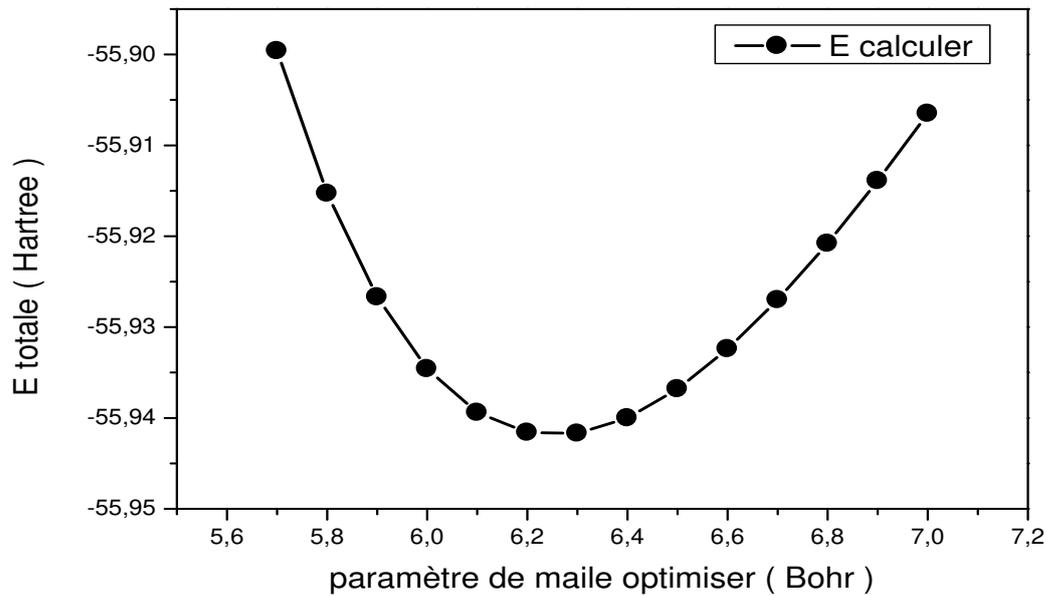


Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre de maille optimiser poue CuSc.

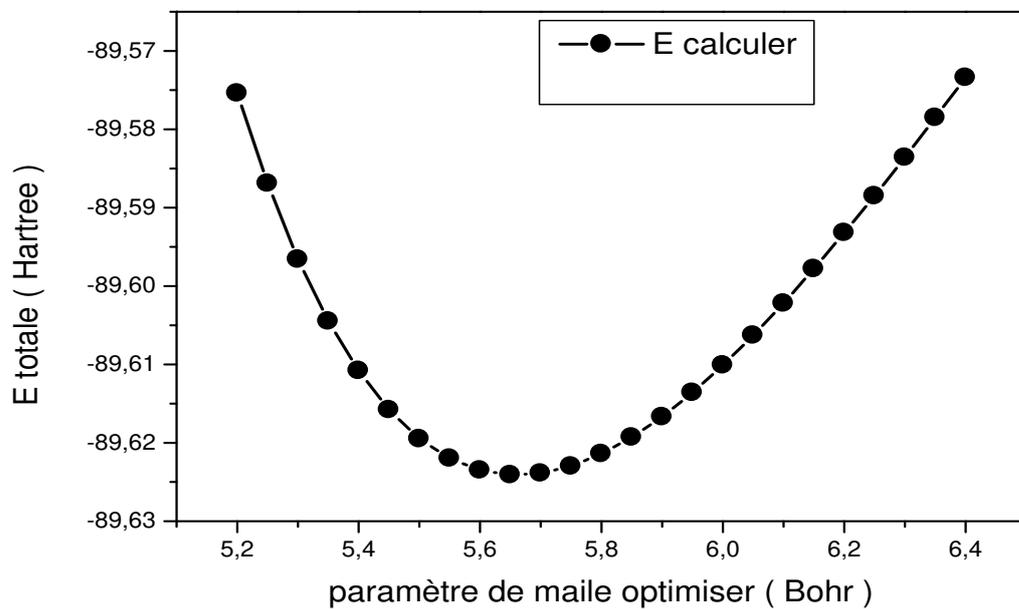


Figure III.7 : La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre de maille optimiser poue CuPd

Tableau III-5 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (Å)) calculés par la LDA et la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés CuSc et CuPd.

Composé	a_0 de ce travail (Å ⁰)		a_0 expérimental	Autre théorie	
CuSc	LDA-TM	3.287	3.25 ^a	PBE-GGA	3.2623 ^b
	GGA	3.254		WC-GGA	3.2073 ^b
				PBEsol-GGA	3.2121 ^b
					3.261 ^c
CuPd	LDA-TM	2.94	2.96 ^a	PBE-GGA	3.0145 ^b
				WC-GGA	2.9663 ^b
				PBEsol-GGA	2.9550 ^b
					2.961 ^d

^a Ref [9.10], ^b Ref [11], ^c Ref [12], ^d Ref [13]

D'après les résultats présentés dans le tableau III-5, on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les deux composés.

En ce qui concerne le composé CuSc, le paramètre du réseau a été trouvé égal à 3.287 Å à l'aide de la LDA et à 3.254 Å à l'aide de la GGA. En comparaison avec les données expérimentales, nous constatons que le paramètre de la GGA plus proche a la valeur de paramètre du réseau due de la LDA

Pour le composé CuPd, le paramètre du réseau a été trouvé égal à 2.94 Å à l'aide de la LDA. En comparant nos résultats avec l'expérimental, on trouve que la LDA sous-estime le paramètre du réseau de 0.68 %,

III.3. Les Propriétés élastiques des matériaux

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [14].

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide donné est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique comme, par exemple, le module de compression. Inversement, on

peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique. Le module de compression peut être aussi utilisé pour prédire les forces en absence d'imperfections.

Les constantes élastiques C_{ij} sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Il est très important d'étudier les propriétés élastiques des matériaux, car ils permettent d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la nature des forces qui agissent dans les solides.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. Au même titre que les paramètres de maille et les modules de rigidité, les valeurs des constantes élastiques permettent de vérifier en profondeur la fiabilité des calculs *ab initio* quand on dispose d'une comparaison expérimentale. [21]

Les constantes élastiques sont évaluées par un calcul de l'énergie totale pour un système [1], en utilisant la méthode de calcul *ab-initio*.

III.3.1. Le tenseur des contraintes

La Contrainte c'est une force interne d'un solide, rapportée à l'unité de surface, provoquée par des actions extérieures [15].

Les efforts s'exerçant dans un solide sont décrits par les forces agissant sur les volumes élémentaires du solide.

Les contraintes subies par un cube élémentaire d'un solide peuvent être décrites par les composantes des forces qui agissent sur chacune des faces de ce cube. Ces neuf composantes constituent le tenseur des efforts (contraintes) σ_{ij} .

Le tenseur des efforts est symétrique, les neuf composantes se réduisent à six : trois efforts normaux et trois efforts tangentiels.

Les éléments diagonaux représentent les contraintes normales et les éléments non diagonaux les contraintes tangentielles.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (III-4)$$

Dans cette notation, Le premier indice (i) des éléments du tenseur des efforts désigne la direction de la normale à la surface sur laquelle la contrainte est appliquée et le deuxième indice (j) indique la direction de la contrainte.

L'élément σ_{xy} est la composante suivant la direction y de la force s'exerçant sur la face perpendiculaire à l'axe x (yOz).

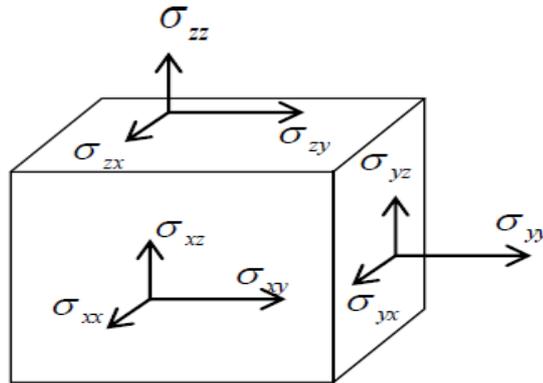


Figure (III.8) : les composantes du tenseur des contraintes.

III.3.2. Le tenseur de déformation

Sous l'action d'un chargement, tous les corps subissent un changement de forme, de position et d'orientation entre un état initial avant application de la charge et un état final consécutif à son application. Les déformations caractérisent le changement de forme local en tout point du matériau, indépendamment de sa nature et de ses caractéristiques de résistance [16].

Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III-5})$$

Ou : u est le vecteur de déplacement

($x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$)

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III-6})$$

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 ε_{xy} , ε_{xz} , ε_{yz} représentent les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension [6].

III.3.3. La loi de Hooke

R. Hook a été le premier à étudier expérimentalement les loi principales du comportement des matériaux dans le domaine élastique, il a établi qu'en traction d'un corps isotrope (pour un corps isotrope toute les directions sont identiques), lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, cela implique que le tenseur des déformations peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke) qui s'écrit de la forme[17] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-7})$$

Ou : C_{ijkl} : C'est un tenseur de rang 4, appelé tenseur des constantes élastiques, et: i, j, k et l varient de 1 à 3.

III.3.4. Notation de Voigt

σ_{ij} et ε_{kl} étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ_{ij} et la deuxième paire correspond à l'indice de ε_{kl} :

$C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ Avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. par exemple $C_{1312} \rightarrow C_{56}$ car $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$

Dans la suite, les indices contractés vont de 1 à 6 et sont toujours notés en majuscules pour éviter la confusion avec les indices non contractés, car certains tenseurs ne se différencient dans leur

notation que par le nombre d'indices. Par exemple, le tenseur C_{ij} d'ordre 2 qui devient C_I ne doit pas être confondu avec la matrice C_{IJ} qui est la notation contractée du tenseur d'ordre 4 C_{ijkl} . On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (III-8)$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation III-9 permettant de déduire le triangle inférieur

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (III-9)$$

En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C\varepsilon \quad (III-10)$$

Où σ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6×6 . L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4, C_{ijkl} . Cependant pour ε , un facteur $\frac{1}{2}$ doit être introduit pour compenser les doubles comptages. En effet, pour σ , l'équation matricielle en notation réduite dans l'équation (III-10) donne 6 termes dans la somme alors que dans l'équation (III-7), il y a $3 \times 3 = 9$ termes dans la somme. Les termes de part et d'autre de la diagonale sont comptés 2 fois dans l'équation (III-7) et une seule fois dans la notation réduite. Pour tenir compte de cette différence on définit la correspondance entre la matrice 3×3 et le vecteur de dimension 6 de la façon suivante [18] :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (III-11)$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (III-12)$$

III.3.5. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique

III.3.5.1. Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [19] et prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (III-13)$$

III.3.5.2. Déformation

1. Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées) [20] :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2(1 + \delta) \\ X_3 &= x_3(1 + \delta) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (III-14)$$

$$E = 9B_v v_0 \frac{\delta^2}{2}$$

$$B_v = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}$$

2. Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2 \\ X_3 &= x_3 \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (III-15)$$

$$E = v_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}$$

3. Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\ X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\ X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{bmatrix} \quad (III-16)$$

$$E = 6v_0 C_{44} \delta^2$$

III.3.6. Calcul des constantes élastiques

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels, avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions [21].

Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constantes élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour obtenir ces trois constantes élastiques avec le code abinit nous avons utilisé 8 fichiers (telast_2.files, abinis.exe, telast_2.in, anaddb.exe, telast_3.files, telast_3.in et 2 fichiers pseudopotentiel)

Le fichier telast_2.in s'écrit comme suit :

```
-----
occopt 4
smear 0.05

      ndtset    3

# Set 1 : Initial self-consistent run

      iscf1     5
      kptopt1   1
      tolvrs1   1.0d-18 #need excellent convergence of GS quantities for
RF runs

# Set 2 : Calculate the ddk wf's - needed for piezoelectric tensor and
#         Born effective charges in dataset 3

      getwfk2   -1
      iscf2     -3          #this option is needed for ddk
      kptopt2   2          #use time-reversal symmetry only for k points
      nqpt2     1          #one wave vector will be specified
      qpt2      0 0 0      #need to specify gamma point
      rfelfd2   2          #set for ddk wf's only
      rfdir2    1 1 1      #full set of directions needed
      tolwfr2   1.0d-20    #only wf convergence can be monitored here

# Set 3 : response-function calculations for all needed perturbations

      getddk3   -1
      getwfk3   -2
      iscf3     5
      kptopt3   2          #use time-reversal symmetry only for k points
      nqpt3     1
      qpt3      0 0 0
      rfphon3   1          #do atomic displacement perturbation
      rfatpol3  1 2        #do for all atoms
      rfstrs3   3          #do strain perturbation
```

```
rfdi3 1 1 1 #the full set of directions is needed
tolvrs3 1.0d-10 #need reasonable convergence of 1st-order
quantities

#Common input data

# acell COPY RELAXED RESULT FROM PREVIOUS CALCULATION
# Here is a default value, for automatic testing : suppress it and
fill the previous line
acell 3*6.141

rprim 1 0.0 0.0 #hexagonal primitive vectors must be
0.0 1 0.0 #specified with high accuracy to be
0.0 0.0 1 #sure that the symmetry is recognized
#and preserved in the optimization
#process

#Definition of the atom types and atoms
ntypat 2
znucl 29 21
natom 2
typat 1 2

#Starting approximation for atomic positions in REDUCED coordinates
#based on ideal tetrahedral bond angles

# xred COPY RELAXED RESULT FROM PREVIOUS CALCULATION
# Here is a set of default values, for automatic testing : suppress it
and fill the previous line
xred 0.0 0.0 0.0
0.5 0.5 0.5

#Gives the number of bands, explicitly (do not take the default)
nband 8 # For an insulator (if described correctly as
an # insulator by DFT), conduction bands should
not # be included in response-function
calculations

#Definition of the plane wave basis set
ecut 70 # Maximum kinetic energy cutoff (Hartree)
ecutsm 0.5 # Smoothing energy needed for lattice
paramete # optimization. This will be retained for
# consistency throughout.

#Definition of the k-point grid
kptopt 1 # Use symmetry and treat only inequivalent
points
ngkpt 8 8 8 # 4x4x4 Monkhorst-Pack grid
nshiftk 1 # Use one copy of grid only (default)
shiftk 0.5 0.5 0.5 # This choice of origin for the k point grid
```

```

grid,                                     # preserves the hexagonal symmetry of the
                                           # which would be broken by the default
choice.

#Definition of the self-consistency procedure
diemac  9.0                               # Model dielectric preconditioner
iscf    5                                 # Use conjugate-gradient SCF cycle
nstep   100                              # Maximum number of SCF iterations
    
```

Pour plus d'information sur les différents variables utilisé on peut soit voir le fichier « list of input

variables » ou le fichier « abinis help » qui se trouve dans le code abinit et aussi sur le site du code

www.abinit.org .

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} en (Gpa) obtenu à partir des constantes élastiques des composés CuSc et CuPd , en utilisant la LDA et la GGA , sont illustrés dans le tableau (III.6).

Tableau III.6 : Valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et B en (GPa) pour les CuSc et CuPd

composé			C_{11}	C_{12}	C_{44}	B^c
CuSc	Ce travail	GGA	133.1	87.96	46.18	103.0
		LDA	131.99	104.09	55.69	113.39
	Autre		126.10 ^a	67.78 ^a	46.95 ^a	
		PBE-GGA	123.31 ^b	68.65 ^b	48.86 ^b	
		WC-GGA	137.11 ^b	77.15 ^b	31.19 ^b	
		PBEsol-GGA	142.72 ^b	74.89 ^b	37.68 ^b	
CuPd	Ce travail	LDA	182.38	194.73	105.17	190.61
	Autre	PBE-GGA	184.03 ^b	144.12 ^b	60.87 ^b	
		WC-GGA	217.54 ^b	173.72 ^b	94.11 ^b	
		PBEsol-GGA	208.66 ^b	185.01 ^b	69.47 ^b	

^a Ref [12], ^b Ref [11]

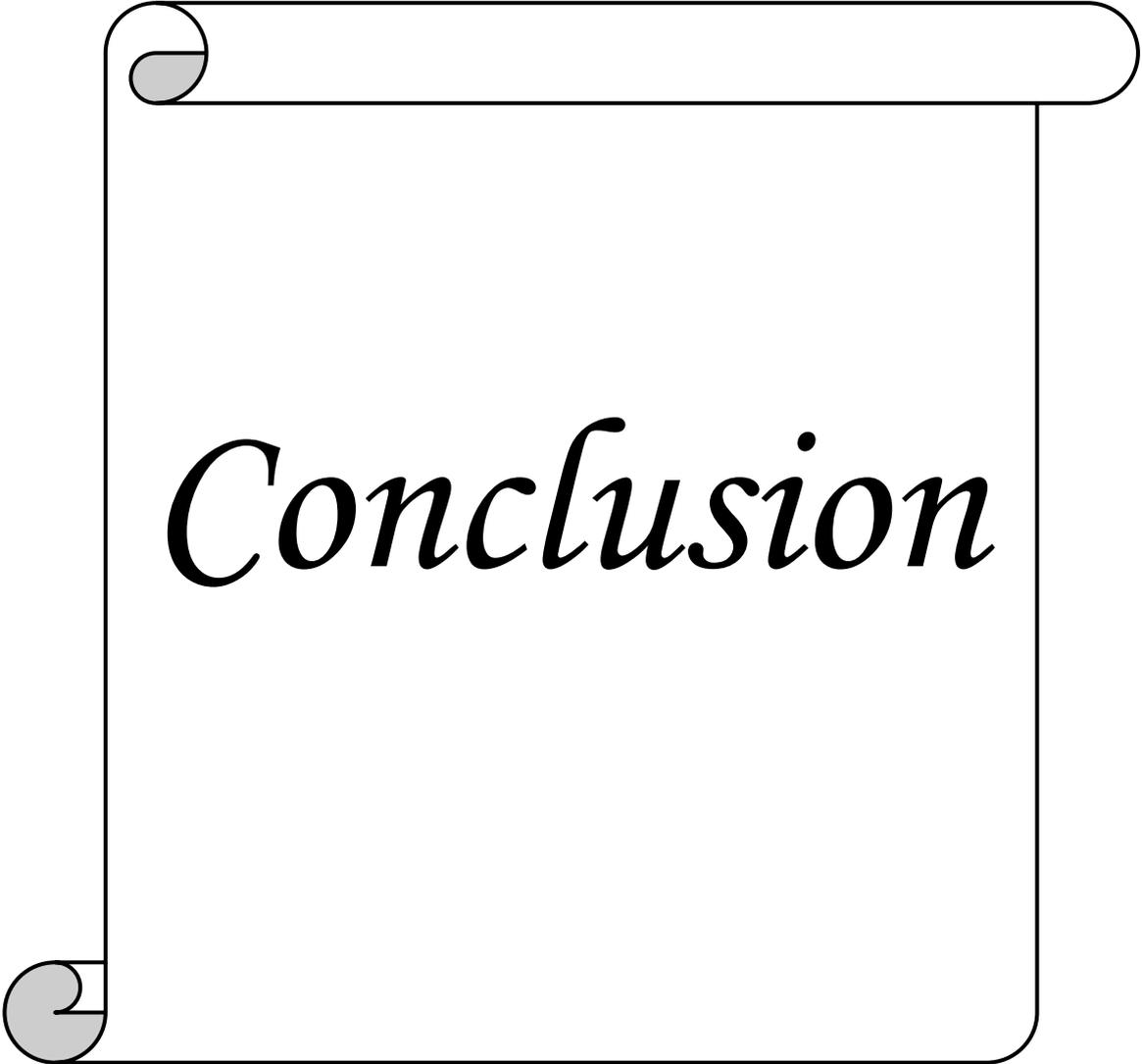
$$^c B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

On peut remarquer que notre résultat pour les constantes élastiques est en bon accord avec les calculs théoriques faites par [11.12] pour le CuSc et le CuPd, aussi nos valeurs calculées de C_{11} pour les deux composés sont très proche avec les résultats théoriques mais pour la constante élastique C_{12} et C_{44} de CuPd, notre valeur calculée est peut élever en comparaison avec les résultats théoriques faites [11.12]

Références

- [1] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allian, A Brief Introduction to the ABINIT Software Package, 220, 558-562 2005.
- [2] C.hartwigsen, S. Goedecker, and J. hutter, Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn Phys. Rev. B 58, 3641 1998.
- [3] Teter Pade fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 1996 ; J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 1996
- [4] H. J. Monkhorst , J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5189 1976
- [5] N. Lebga, Thèse doctorat, «Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap :Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC», Université Ferhat Abbes, 2011.
- [6]. F.D.Murnagham, Proc.Natl.Acad.Sci.USA30, 5390, 1944.
- [7] A.Meziani, thèse de doctorat, « Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$ », université badji mokhtar annaba, 2012.
- [8] C.G.Broyden, Journal of the Institute for Mathematics and Applications, Vol. 6, pp 222-231,1970. Fletcher, R., Computer Journal, Vol. 13, pp 317-322, 1970. Goldfarb, D., Mathematics of Computation, Vol. 24, pp 23-26, 1970. Shanno, D. F., Mathematics of Computation, Vol. 24, pp 647-656 1970. See also summary in: Shanno, D. F., J. of Optimization Theory and Applications, Vol.46, No 1 pp 87-94 1985.
- [9] R.P. Elliott, Constitution of Binary Alloys, 1–2, McGraw-hill Book Company, New-York, St. Louis, San Fracisco, Toronto, London, Sydney, 1979.
- [10] F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, 1–2, McGraw-hill Book Company, New-York, St. Louis, San Fracisco, Toronto, London, Sydney, 1971.
- [11] E. Jain, G. Pagare, S.S. Chouhan, S.P. Sanyal, Structural, electronic, elastic and thermal properties of some transition metal CuX ($X=Sc$ and Pd) intermetallics: AFP-LAPW study, Comput. Mater. Sci. 83 (2014) 64–69.
- [12] Af Benmakhlouf , An Benmakhlouf , O Allaoui, S Daoud , Theoretical study of elastic and thermodynamic properties of $CuSc$ intermetallic compound under high pressure, Chinese Journal of Physics, vol. 57, pp. 179-188 2019.

- [13] M.A. Baranov, EPhTJ 1 49–62, 2006.
- [14] S.Daoud, thèse de doctorat, « Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires III-V à base de bore (BN, BP, BAs et BSb) », université de Ferhat Abbas, 2013.
- [15] F. Jundt, toute la physique, 1er et 2eme Cycle. Ecoles d'ingénieurs, Edition Dunod, Paris, 2004.
- [16] J.C. Charmet, Mécanique du solide et des matériaux Elasticité-Plasticité-Rupture 2012.
- [17] D. Royer, Ondes élastiques dans les solides. Masson (1996).
- [18] H. Langueur, Thèse doctorat « Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV », Université Sétif I, 2014.
- [19] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux Edition Dunod, Paris, 1961.
- [20] A. Sassi, Thèse doctorat « Calcul ab-initio des propriétés structural es, électronique, élastique et dynamique de semi-conducteurs III-V à base de phosphore », Université Badji Mokhtar Annaba, 2009.
- [21] X. Gonze, First-principle response of solids to atomic displacements and homogeneous electric field; a conjugate-gradient algorithm, used with plane wave and pseudopotentials, Phys. Rev. B 55 (1997) 10337.



Conclusion

Conclusion

Dans ce présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales et élastiques des composés binaires CuSc et CuPd dans la phase cubique simple. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode des pseudopotentiels. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA et GGA.

Nous avons effectué les tests de convergence, en déterminant l'énergie de coupure ainsi que le nombre de points spéciaux du matériau sous investigation. Nous avons calculés le le paramètre du réseau à l'équilibre. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponible et avec ceux publiés dans littérature, par d'autres formes de pseudopotentiel et d'énergies d'échange et corrélation.

Pour les constantes élastiques on a trouvé un bon accord avec les calculs théoriques faites, le manque de donnés expérimentaux nous a pas permis de faire une comparaison mais nos calculs restent une contribution avec les autres calculs pour enrichir les données pour ces deux matériaux.

Un travail de calcul de ces constantes élastique en fonction de la pression ainsi que la transition de phase est envisagé pour avoir un ensemble complet de donnés sur cette alliage.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales et élastique d'un composé de base cubique simple. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT** combinée avec la méthode des **pseudopotentiel**. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière self consistente en utilisant une base d'ondes planes implantée dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale **LDA** et l'approximation du gradient généralisé **GGA**. Nos résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales et avec les valeurs calculées par d'autres techniques ab-initio.

Abstract :

In this work, we present a first principle study on the structural and elastic properties of simple cubic base structure. In all the study, we have used ab-initio calculations based on the Density Functional Theory (**DFT**) combined with the **pseudopotential** method. The resolution of the Kohn-Sham equations is performed self-consistently by using a plane wave basis as implemented in the ABINIT code. For the exchange and correlation potential term, we have studied the effects by using **LDA** (Local Density Approximation) and **GGA** (Generalized Gradient Approximation) in the prediction of the properties. The obtained results are in very good agreement with the experiment and with previous theoretical Ab-initio calculations using different pseudopotential methods.

المخلص:

هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الميكانيكية والمرنة لمركب القاعدة المكعبة. خلال الدراسة، استخدمنا حسابات من استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية **DFT** جنباً إلى جنب مع طريقة الكمون الكاذب.

تم حل معادلات كوهن و شام بطريقة متسقة ذاتياً باستخدام قاعدة الموجة المستوية المدخلة في الشفرة **ABINIT**. قمنا باستخدام تقريبات الكثافة المحلية **LDA** وتقريب التدرج المعمم **GGA**. النتائج التي تحصلنا

عليها هي توافق جيد للغاية مع البيانات التجريبية ومع القيم المحسوبة في أعمال أخرى.

في