



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbes LAGHROUR» KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la Matière

N° de série :.....

**Mémoire de fin d'études**  
*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Spécialité: Physique**  
**Option: Physique des matériaux**

**Etude des propriétés structurales et  
électroniques du MgS par la méthode (LCAO-  
HF-DFT) implémentée dans CRYSTAL17**

*Réalisé par : - FOUGHALI Wissam  
- MOUMNI sonia*

*Dirigé par: BAAOUAGUE Khaled*

*Membres de jury :*  
*Dr. BOUDJEMAA KheirEddine   Président*  
*HEMMAME Zoubir   Examineur*

*Présenté le: -/09/2020*

2019/2020

# REMERCIEMENTS

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre gratitude.*

*Tout d'abord, nous remercions ALLAH le tout puissant pour son aide et sa protection. Puis nous voudrions dans un premier temps remercier et exprimer toute notre reconnaissance à notre directeur de mémoire,*

***BAAOUAGUE Khaled***

*Pour sa patience et sa disponibilité.*

*Nous remercions tous les enseignants de notre spécialité*

*" Physique des matériaux "*

*Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes de nous avoir aidés de près ou de loin et qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*Nous remercions tous ceux qui méritent d'être cités sur cette page. . Nous remercions par ailleurs l'ensemble des membres du jury de vouloir accepter d'examiner ce travail.*

# *Dédicace*

*Avant tout remercier Allah le tout puissant, grâce à lui je suis arrivée à  
achever avec succès ce modeste travail que je dédie en premier lieu  
à : Celle qui fait partie de moi **ABD ALLAH**, celle qui m'a donnée la vie  
Celle qui m'a encouragé, qui m'a offert son sueur pour arriver  
ma chère mère : **Hayat**.*

*A mes frères, **Anis, AbdElmoumen et Ahmed Roustem**.*

*A mes grands-parents : **Ahmed, Zolaikha, Boujemaa et Horiya**.*

*A tous les membres de ma grande famille.*

*A Mon encadreur : **BAAOUAGUE Khaled** qui m'a fait l'honneur de  
réaliser ce travail sous sa direction, pour sa grande patience, pour sa  
disponibilité et ses conseils judicieux.*

*A ma chère collègue de travail : **Moumni Sonia**.*

*A mes chères amies qui j'ai vécu avec elle des beaux moments au cours de  
mon cursus à l'université : **Mira, Ibtissam, Aicha, Amel,  
Noura, Sihem, Wafaa**.*

*A tous mes amis particulièrement : **Ahlem, Bessma, Aicha,  
Sihem Mansouri***

*A toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation  
de ce travail : je leurs dis **Merci**.*

**WISSAM**

# *Dédicace*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et  
leur encouragement tout au long de ma vie.*

*A mes chers parents, ma mère **RAHIFA** et mon  
père **BELKASSEM** Je dédie ce travail*

*A mes sœurs.*

*À toute ma famille **MOUMNI** de près ou de  
loin.*

*A mon encadreur : **BAAOUAGUE Khaled***

*A copine en binôme **WISSAM** qui a partagé  
avec moi les moments difficiles de ce travail et  
son famille.*

*A La promotion de master2 physique des  
matériaux.*

*À mes amies*

*À tous ceux qui me connaissent  
Je dédie ce modeste travail.*

*M.Sonai*

## ***Résume***

Les propriétés du sulfure de magnésium (MgS) ont été prospectées par la méthode ab initio Hartree-Fock ainsi que la Théorie de la Fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham (DFT) dans le concept Linear Combination of Linear Orbitals (LCAO) implémentée dans le code CRYSTAL17 dans sa version de démonstration (gratuite) qui offre une multitude d'options de contrôle et de calcul avec la possibilité d'investigation de toutes les propriétés de la matière condensée (3-D), surfaces et slab (2-D) et les molécules et clusters (1-D)

Les résultats trouvés après optimisation des basis sets et la géométrie sont en parfait accord avec les disponibles qu'ils soient théoriques (prédictives) obtenus avec d'autres méthodes ou expérimentaux disponibles jusqu'à maintenant, ce qui prouve que notre choix des basis sets était judicieux et que le code a une cohérence interne.

## ***Abstract***

The sulfide magnesium (MgS) were studied with ab initio Hartree-Fock and density Functional Theory (DFT) in concept of Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) as implemented in CRYSTAL17 demonstration free version, the CRYSTAL17 offers a variety of key words check and the possibility to investigate all the properties either in condensed matter (3-D), surfaces and slabs (2-D), in last molecules and clusters (1-D).

Our results obtained after basis sets and geometry optimization are in right concordance with experimental and theoretical results available until now, what proves that our choice of basis sets was judicious and the code has internal consistency.

## ***ملخص***

قمنا بدراسة كبريت المغنيزيوم (MgS) بطريقة المبادئ الأولية هارترى و فوك و نظرية دالة الكثافة بمفهوم التركيب الخطي للمدارات الذرية كما ترجمت في برنامج CRYSTAL17 بنسخته التجريبية المجانية. ان CRYSTAL17 يمنح امكانية دراسة كل الخصائص للمادة الكثيفة السطح و الرقاقت الجزينات تجمع الذرات مع امكانية اختيار التقريب المناسب لاحتساب التبادل-التأثر.

النتائج المتحصل عليها بعد التسقيف البنوي و تسقيف مجموعة القواعد متطابقة تماما مع النتائج النظرية المتحصل عليها بطرق أخرى التجريبية المتوفرة حتى الآن. هذا ما يثبت أن اختيارنا لمجموعة القواعد كانت في محلها و أن برنامج CRYSTAL17 متوافق داخليا.

# **TABLE DES MATIÈRES**

Liste des abréviations .....	<i>i</i>
Liste des constantes et des symboles.....	<i>iii</i>
Liste des figures .....	<i>v</i>
Liste des tableaux.....	<i>vi</i>

## ***Partie théorique***

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

### ***Chapitre I : La simulation moléculaire***

#### Introduction

I.1 : Les méthodes de simulation et ses méthodes.....	03
I.1.1 : Les méthodes quantiques.....	03
I.1.1.1 : Les méthodes ab-initio.....	04
I.1.1.1.a : Méthode de Hartree-Fock.....	04
I.1.1.1.b : Méthodes post-Hartree-Fock (Théorie de la perturbation de Møller-Plesset).....	05
I.1.1.1.c: Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....	05
I.2.2 : Les méthodes empiriques.....	05
I.1.1.2.a : La méthode empirique de Hückel.....	05
I.1.1.3 : Les méthodes semi-empiriques ou de Huckel étendue .....	06
I.1.2 : Les méthodes mécaniques.....	06
I.1.2.a : La mécanique moléculaire.....	06
I.1.2.b : La dynamique moléculaire.....	06
I.2.3 : Les méthodes hybrides.....	07

### ***Chapitre II : Formalisme de Hartree-Fock pour un système à N corps***

#### Introduction

II.1 : Orbitales moléculaires.....	08
------------------------------------	----

II.2 : Equation de Roothaan-Hall.....	08
II.3 : Basis set.....	14
II.3.a : Orbitales hydrogènoides (HO).....	14
II.3.2 : Orbitales de Slater (STO) .....	15
II.3.3 : Orbitales Gaussiennes (GTO) .....	15
II.3.4 : Orbitales mixtes (STO-nG) .....	16
II.4 : Type des basis sets.....	17
II.5 : Etapes de calcul ab initio (LCAO-SCF) .....	17
II.6 : Fonction de Bloch.....	18
II.7 : Première zone de Brillouin dans la maille CFC.....	19
II.8 : La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	20
II.8.1 : Introduction historique.....	20
II.8.2 : Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)1	
II.8.2.a : Approximation de la densité locale LDA.....	27
II.8.2.b : Approximation du gradient généralisée.....	27
II.8.2.c : Fonctionnelles Hybrides.....	27
II.9 : La fonctionnelle hybride B3LYP.....	27

## *Partie pratique*

### **Chapitre III : Présentation du CRISTAL17 et MgS**

#### Introduction

III.1 : Présentation du code. ....	29
III.1.a : Unités utilisées dans CRISTAL17.....	29
III.1.b: énergie.....	29
III.1.c : Longueur.....	29
III.1.d : Détails techniques. ....	29
III.2 : Présentation du matériau MgS.....	31
III.3 : Propriétés générales du sulfure de magnésium.....	33
III.4 : La préparation de sulfure de magnésium.....	33
III.5 : Présentation caractéristique des éléments Mg et S.....	33

### **Chapitre IV : Résultats et interprétation**

IV.1 : Propriétés structurales.....	35
-------------------------------------	----

IV.1.a : Optimisation de la géométrie.....	36
IV.1.b: Optimisation des basis sets.....	36
IV.1.c : Paramètre de maille.....	37
IV.2 : Propriété électronique.....	39
IV.2.a. : Bandes d'énergie.....	39
IV.2.b : Densité des états électronique.....	40
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>44</b>
<b><i>Annexe A</i>.....</b>	<b>45</b>
<b><i>Annexe B</i>.....</b>	<b>47</b>
<b><i>Annexe C</i>.....</b>	<b>48</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>68</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Abréviation</b>	<b>Désignation</b>	<b>Traduction</b>
AM1	Austin Model 1	Modèle d'Austin 1
BO	Born-Oppenheimer	Born-Oppenheimer
CI	Configuration Interaction	Interaction de Configuration
EHT	Extended HückelTheory	Méthode de Hückel Etendue
GTO	Gaussian Type Orbital	Orbitale Type Gaussienne
HF	Hartree-Fock	Hartree-Fock
HO	Haute Occupée (Orbitales Hydrogénoïde)	Haute Occupée (Orbitales Hydrogénoïde)
HOMO	HighestOccupiedMolecular Orbital	Plus Haute orbitale moléculaire Occupée
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LUMO	LowestunoccupiedMolecular Orbital	La plus basse Orbitale Moléculaire Inoccupée
MNDO	Modified Neglect Of Differential Overlap	Négligence modifiée du chevauchement différentiel
MM	MolecularMechanics	Mécanique Moléculaire
MP	Moller-Plesset	Moller-Plesset
NDDO	Neglect Of Diatomic Differential Overlap	Négligence du chevauchement différentiel diatomique
OA	Atomic Orbital	Orbitale Atomique
OM	Molecular Orbital	Molecular Orbital
PES	PotentialEnergy Surface	Surface du l'Energie Potentielle
PM3	ParametricMethod 3	Méthode paramétrique 3
QM	Quantum Mechanics	Mécanique quantique
RHF	Restricted Hartree Fock	Hartree Fock restreint
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire	NuclearMagneticResonance
ROHF	Restricted Open-Shell Hartree-Fock	Configuration Hartree-Fock ouverte par contrainte

SCF	Self Consistent Field	Champ self consistant
STO	Slater Type Orbital	Orbitale de Slater
STO-nG	Mixed Orbitals	Orbitales Mixtes
UHF	Unrestricted Hartree Fock	Configuration Hartree Fock sans contrainte
ZDO	ZeroDifferentialOverlap	Chevauchement différentiel nul
ZINDO	Zerner Intermediate Neglect Of Diatomic Differential Overlap	Négligence intermédiaire de Zerner sur le chevauchement différentiel diatomique

## LISTE DES CONSTANTES ET DES SYMBOLES

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Valeur numérique</i>
$\mathcal{H}$	Opérateur Hamiltonien	
$\Psi$	Fonction d'onde (spin-orbitale) totale	
$n$	Nombre quantique principal	
$l$	Nombre quantique azimutal	
$E$	Énergie du système associée à la fonction d'onde $\Psi$	
$p_i$	Quantité de mouvement de $i^{\text{ième}}$ électron	
$m_e$	la masse de l'électron	$9.1093826(16) \cdot 10^{-31} \text{kg}$
$\mathcal{H}_{BO}$	Hamiltonien Born-Oppenheimer	
$U(r_i)$	Energie potentielle d'interaction	
$\varepsilon_i$	Energie individuelle	
$R_{nl}(r)$	Partie radiale d'une orbitale	
$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	Harmonique sphérique	
$m_l$	Nombre magnétique	
$m_s$	Nombre magnétique de spin	
$\psi_i(\lambda_j)$	Spin-orbitale	
$\lambda_{aa}$	Multiplicateur de Lagrange	
$J_j(1)$	Opérateur coulombien	
$K_j(1)$	Opérateur d'échange	
$I_p$	Energie de la première ionisation	
$M_n$	La masse du noyau n	
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{F/m}$
$e$	Charge électrique	$1.60217653 \times 10^{-19} \text{C}$
$r_{ij}$	Distance inter-électrons	
$Z$	Nombre atomique	
$R_{nn'}$	Distance inter-noyaux	
$U(r_i)$	L'énergie potentielle d'interaction	
$\varphi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$	Orbitale	

$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	Harmonique sphérique	
$\lambda_j$	Coordonnées spatiales et de spin du $j^{\text{ième}}$ électron.	
$\delta_{ik}$	Symbole de Kronecker	
$u_a(\lambda), u_b(\lambda)$	Les spin-orbitales	
$\lambda_{ba}$	Multiplicateur de Lagrange	
$d\tau$	Volume élémentaire spin-orbitale	
$\mu$	Moment dipolaire + indice d'une orbitale	
$\nu$	Indice d'une orbitale	
$P_{AB}^{OV}$	Population de recouvrement	
$q_A$	Charge de l'atome A	

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure (II.1)	Comparaison de la qualité de fitting par moindres carrés de la fonction de Slater obtenue par STO-1G, STO2G et STO-3G	16
Figure (II.2)	Première zone de Brillouin de la structure Zinc blende.	20
Figure (II.3)	Densités des états du MgS (B1).	26
Figure (III.1)	Tableau périodique des éléments.	31
Figure (III.2)	Structure cristalline du sulfure de magnésium.	32
Figure (IV.1)	Schéma d'optimisation géométrique adopté par CRYSTAL17.	36
Figure (IV.2)	Bandes d'énergie du MgS (B1). En rouge niveau de fermi.	41
Figure (IV.3)	Densités des états du MgS (B1).	42
Figure (IV.4)	Diagramme mixte des bandes d'énergie et DOS.	43

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (III.1)	Structures et paramètres des mailles du MgS.	<b>32</b>
Tableau (III.2)	Propriétés physique du la sulfure de magnésium.	<b>33</b>
Tableau (III.3)	caractéristiques des atomes du magnésium (Mg) et du soufre (S).	<b>34</b>
Tableau (IV.1)	Les basis sets optimisées (en gras les grandeurs à optimiser).	<b>37</b>
Tableau (IV.2)	Paramètre de maille de réseau du composé MgS dans la phase B1.	<b>8</b>
Tableau (IV.3)	module de compressibilité.	<b>39</b>
Tableau (IV.4)	Le bandgapdu composé MgS dans la phase B1.	<b>40</b>



---

# Introduction générale

---



### Introduction générale

# Introduction générale

La recherche des nouveaux matériaux adéquats aux besoins technologiques spécifiques était et reste toujours le défi des scientifiques, ses besoins ne cessent de croître et de devenir de plus en plus pointues, d'où la nécessité des expériences et essais sur les matériaux pour évaluer leurs différentes propriétés, malheureusement les coûts de ces expériences sont chers et le temps passé à les faire est précieux en plus la manipulation des produits dangereux reste toujours à éviter, c'est pour répondre à ces exigences que la simulation numérique s'impose avec force, surtout avec le développement des arsenaux théoriques accompagnant et la disponibilité des machines de calcul de plus en plus sophistiqués..

Les chalcogénures sont des matériaux qui ont des propriétés physiques très intéressantes, ils sont le sujet des recherches depuis le début du siècle passé, parmi eux les matériaux II-VI. Le sulfure de magnésium est un élément de cette grande famille. Il est connu comme un semi-conducteur à large bande interdite ce qui permet son utilisation comme diode électroluminescente dans le domaine du visible.

Le sulfure de magnésium fut étudié intensément et il l'est toujours vu le nombre toujours croissant des papiers scientifique qui sont publiés.

Notre simulation numérique des propriétés structurales et électroniques a été possible grâce à la version de démonstration de CRYSTAL17 qui est bien gratuite, ce code implémente la méthode Hartree-Fock dans la théorie LinearCombination of AtomicOrbitals (LCAO) et aussi la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham. Le code offre un panneltres large de choix des schémas de prise en charge de l'échange corrélation allant du Hartree-Fock , Local Density Approximation (LDA) et General Gradient Approximation (GGA) avec une multitude de mots clé qui permettent de bien mener la simulation qu'elles soit en volume (3-D), slabs (2-D) ou clusters (1-D)

Ce présent mémoire est subdivisé en deux parties classiques, théorique et pratique, dans la première partie et dans le premier chapitre, on a jugé nécessaire de donner une brève réponse à la question toujours posée pourquoi la simulation et quelles sont ses méthodes phares, dans le deuxième chapitre un aperçu plus ou moins général sur la méthode Hartree-Fock pour la

## Introduction générale

---

matière condensée ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approximations des potentiels d'échange-corrélation

Les troisièmes et quatrièmes chapitres font le contenu de la partie pratique, ou on a présenté le code CRYSTAL17 ainsi que le matériau étudié le sulfure du magnésium (MgS) en l'occurrence dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats avec leur interprétation.

Le mémoire est couronné par une conclusion générale avec perspectives.



---

# PARTIETHEORIQUE

---





---

***CHAPITRE I :***  
**La simulation numérique et ses  
méthodes**

---



## **Introduction**

Vu l'essor et le développement des théories différentes et variées ainsi que des outils informatiques de plus en plus sophistiqués, la simulation moléculaire a émergé comme un outil complémentaire pour construire les passerelles entre les détails microscopiques d'un système (atomes, interactions énergétiques, distribution des molécules, etc.) et les propriétés macroscopiques (état physique, coefficients de transfert, propriétés d'équilibre, etc.). La simulation moléculaire peut être un outil très pratique pour évaluer la réactivité ou les propriétés physicochimiques de molécules. Cependant, il existe une multitude de méthodes pouvant être utilisées pour les modélisations et le choix de la méthode s'avère très important, car chaque méthode est optimisée pour un type de calcul bien précis. Cette section présente globalement les méthodes les plus couramment utilisées en modélisation moléculaire.

### **I.2 : Les méthodes de simulation :**

Les méthodes de la simulation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories : [1]

- Les méthodes quantiques.
- Les méthodes de la mécanique moléculaire.
- Les méthodes hybrides Mécanique Quantique/Mécanique Moléculaire (MQ/MM).

Dans ce chapitre, les différentes sont exposées d'une manière générale, celles employées par le code de calcul (ArgusLab4.0) seront traitées en profondeur dans les chapitres qui suivent.

#### **I.1.1 : Les méthodes quantiques :**

Avec la naissance de la mécanique quantique et son essor fulgurant au début du dernier siècle des modèles se basant sur cette nouvelle science ainsi que des formalismes mathématiques ont permis la naissance des méthodes quantiques pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des molécules ainsi que les solides.

Ses méthodes conduisent à des résultats dont la fiabilité est en rapport avec les approximations introduites, la prise en compte de la corrélation électronique étant indispensable pour l'obtention de valeurs précises. Dans ce cadre, on se heurte souvent à des problèmes d'ordre technique, le temps de calcul pouvant être prohibitif.

Des théories de plus en plus performantes et des formalismes de plus en plus pointus sont toujours en développement continu ainsi que des logiciels de plus en plus puissants et précis.

##### **I.1.1.1 : Les méthodes ab initio :**

Le terme *ab initio* vient du grec « à partir du commencement. » Il désigne en fait une classe de méthodes calculatoires qui sont dérivées directement de la théorie sans recours à des données expérimentales. Cependant, il faut noter que toutes les méthodes *ab initio* comportent quand même des approximations et beaucoup d'approximations. En effet, toutes ces méthodes ont pour défi la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à  $N$  corps. Dans le cas d'un système monoatomique et poly-électronique (cas d'un atome à  $N$  électrons), les particules sont les électrons, alors que dans un cas poly-atomique et poly-électronique, les particules sont les électrons et les noyaux (cas des molécules), elle ne peut être résolue analytiquement que pour les systèmes à deux corps électrons. Les méthodes *ab initio* donnent les résultats les plus justes. Il y a plusieurs méthodes *ab-initio* parmi lesquelles on trouve :

### **I.1.1.1.a : Méthode de Hartree-Fock :**

La méthode Hartree-Fock et ses extensions et variantes sont la pierre angulaire des méthodes *ab-initio*, empiriques et semi-empiriques par le biais des équations de Hartree-Fock et les équations Roothaan-Hall. [3]

La méthode de Hartree-Fock proposée à l'origine par Douglas Hartree\* et améliorée par Vladimir A. Fock\*\* en 1927 est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $N$  fermions. En adoptant plusieurs formalismes tels que le déterminant de Slater, le principe des variations et le champ auto cohérent (Self Consistent Field). La méthode de Hartree-Fock s'appuie sur l'approximation du champ central ou l'approximation de l'électron unique qui consiste

à traiter l'interaction de l'électron  $i$  avec les  $(N - 1)$  électrons et les  $N$  protons du noyau en un champ moyen. L'opérateur de Fock nécessite la connaissance de toutes les spin-orbitales de ce fait une méthode itérative s'impose où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante (sur l'énergie, la fonction d'onde... etc.) est obtenue sur la base d'une précision arrêtée d'avance. [4]

-----  
 (\*): **Douglas Hartree**, Né en 1897 à Cambridge. Angleterre. Il a eu son PhD en 1926 de l'université de Cambridge. Il fut Professeur des mathématiques appliquées, physique théorique à Cambridge. Mort en 1958 à Cambridge.

(\*\*): **Vladimir Fock**, Né en 1898 à St. Petersburg, Russie. Il a eu son PhD en 1934 de l'université de Petrograd Russie. En 1934, il fut professeur à l'université de Leningrad, puis à plusieurs instituts à Moscou. Il travailla sur la mécanique quantique et la relativité. Mort en 1974 à Leningrad.

### **I.1.1.1.b : méthodes post-Hartree-Fock (Théorie de la perturbation de Møller-Plesset) :**

Basée sur un modèle à particules indépendantes, la méthode HF conduit, même à la limite HF, à une fonction d'onde et une énergie qui ne sont pas totalement satisfaisantes. On appelle **énergie de corrélation** la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF de la molécule. L'origine de cet écart réside dans la structure de la fonction d'onde totale, qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spin opposés sont situés au même point de l'espace. De ce fait, les répulsions électroniques sont surestimées. On peut améliorer les résultats obtenus si l'on tient compte du fait que les mouvements des électrons sont corrélés.[5]

#### **I.1.1.1.c : Méthode de Hartree-Fock-Roothaan :**

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires  $\varphi$  n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [4,6] qui a utilisé une technique pour obtenir les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques plus connue par LCAO qui est l'abréviation de :LinearCombination ofAtomicOrbitals.

#### **I.1.1.2 : Les méthodes empiriques :**

Lors de la résolution des équations Hartree-Fock (HF), l'une des étapes les plus longues est le calcul des intégrales bioélectroniques entrant dans l'expression des éléments matriciels de la matrice de Fock  $F$ . Si  $N$  est la dimension de la base, le nombre d'intégrales bioélectroniques s'élève à  $N^4$ , ce qui limite très vite la taille des molécules étudiées à l'aide de ce type de méthodes. Les « quanto- chimistes » essayèrent d'imaginer une simplification de ces calculs, laquelle permettrait de traiter tout système moléculaire sans restriction de taille. Ces approximations ont donné naissance à des méthodes différentes des méthodes ab-initio, et parce que ces méthodes exploitent des données empiriques obtenues expérimentalement, elles sont dites empiriques et semiempiriques.

#### **I.1.1.2.a : Les méthodes empiriques de Hückel :**

C'est la méthode la plus connue des méthodes empiriques. Elle a une importance historique car elle marque l'avènement de la chimie quantique. Elle a été développée pour pallier la relative lourdeur des calculs ab initio, pour ce faire, les intégrales bioélectroniques des électrons du cœur sont remplacés par des paramètres expérimentaux, ce qui laisse à calculer uniquement les électrons de la couche externe (les électrons). Les Orbitales Moléculaires sont des combinaisons linéaires des seules Orbitales Atomiques de type  $\pi$  des atomes de la molécule.

#### **I.1.1.3 : Les méthodes semi-empiriques ou de Huckel étendue :**

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes ab initio, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. La longueur et la difficulté des calculs sont en grande partie dues aux intégrales bi-électroniques qui apparaissent aux cours du processus de résolution. Plus rapide que les méthodes ab initio elles permettent de modéliser les gros systèmes moléculaires grâce à deux approximations. La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique.

Elles ont tendance à conduire à d'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules. Toutefois, on peut supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de molécules de structures voisines ou analogues ce qui fait que son intérêt est plus comparatif que quantitatif.

## **I.1.2 : Les méthodes mécaniques**

### **I.1.2.a : La mécanique moléculaire :**

L'expression « Mécanique Moléculaire » désigne actuellement une méthode de calcul qui permet, à priori, d'obtenir des résultats de géométries et d'énergies moléculaires en se basant sur la mécanique classique. La Mécanique Moléculaire (MM) est apparue en 1930 [6], mais s'est développée à partir des années soixante, quand les ordinateurs furent plus accessibles et plus performants. La MM est basée sur l'approximation de Born- Oppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux.

La mécanique moléculaire est une méthode non quantique, mais elle a un intérêt pour les grands systèmes.

### **I.1.2.b : La dynamique moléculaire :**

La dynamique moléculaire est une technique de simulation puissante mais assez délicate à manier faute de critères de convergence généraux : il convient, face à un système particulier, de procéder à des validations et des tests croisés. Lorsque le système comporte intrinsèquement des mouvements caractéristiques à dynamique très lente, comme c'est le cas des fondus de polymères de masse moléculaire élevée, cette technique n'est applicable qu'en principe. Le but d'une simulation de dynamique moléculaire est d'obtenir par prises de moyennes sur des échantillons représentatifs des configurations le long de la trajectoire, des propriétés statiques (énergie, structure locale et globale, capacités thermiques,

compressibilité...) et dynamiques (coefficients de diffusion, de conductivité, de viscosité...) à l'équilibre. Les simulations de dynamique moléculaire reviennent à reconstituer simultanément les trajectoires temporelles  $r_i(t)$  de chacune des particules de l'ensemble considéré, donc celle du point représentatif de l'ensemble dans l'espace des phases. Il s'agit de procéder à une double intégration numérique des équations du mouvement de Newton ; [6]

$$F_i(t) = -\partial V / \partial r_i = m_i d^2 r_i / dt^2$$

### **I.2.3 : les méthodes hybrides :**

Le but général d'une telle approche est le traitement de modèles atomistiques de grande taille en trouvant le meilleur compromis possible entre précision et effort de calcul.

Le traitement quantique est réservé à un « cœur », ensemble d'atomes constituant, par exemple, un site réactif, tandis que le traitement par champ de forces s'applique à l'environnement de ce cœur. On utilise souvent à cet égard l'abréviation **QM/MM** (*QuantumMechanics/MolecularMechanics*). Lorsque le cœur constitue une entité moléculaire en lui-même, sans « liaisons pendantes ».



---

## ***CHAPITRE II :***

### ***Formalisme Hartree-Fock pour un système à $N$ corps***

---



### Introduction

En passant des atomes aux solides, on passe à un niveau supérieur d'organisation de la matière. Effectivement, Les propriétés atomiques jouent un rôle essentiel dans la description des différentes propriétés des solides, ces dernières ne sont pas la somme des propriétés atomiques. Réellement, les solides existent parce que les atomes interagissent d'une manière ou autre l'une avec l'autre pour aboutir à un système stable, organisé avec ses propriétés propres. La complexité de la structure des solides nécessite des approximations dont l'objectif général est d'isoler les différentes faces du problème puis les étudier séparément.

### II.1 : Orbitales cristallines :

Adoptant toujours l'approximation de Born-Oppenheimer pour la structure moléculaire, on essaye de résoudre le problème des fonctions d'onde électronique et nucléaires. Dans les atomes, les fonctions d'onde multiélectroniques sont construites à partir des orbitales occupées par des électrons en respectant le principe de Pauli. Pour les molécules, il est possible d'adopter une approche analogue dans lequel les fonctions d'onde moléculaires multiélectroniques sont construites à partir d'un ensemble d'orbitales moléculaires qui ont les caractéristiques suivantes :

- Une orbitale cristalline est une fonction propre d'un Hamiltonien uni-électronique, de ce fait l'orbitale cristalline dépend des coordonnées d'un seul électron.
- Une orbitale cristalline dépend du motif du cristal ainsi que de sa symétrie.
- Deux électrons ne peuvent occuper la même orbitale moléculaire (respect du principe de Pauli).
- L'orbitale cristalline respecte la symétrie du cristal. Chaque orbitale appartient à une représentation irréductible du groupe de la symétrie cristalline dans lequel l'Hamiltonien est invariant.
- Une orbitale cristalline multipliée par une fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$  est une spin-orbitale cristalline.

### II.2 : Equations de Roothaan-Hall :

Pour les calculs dans les atomes, qui ont des orbitales plus ou moins simples que celles moléculaires, on utilise des orbitales atomiques basé sur les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène en tenant compte du nombre atomique et l'effet

d'écrantage des électrons de cœur. Ceci n'est pas le cas pour les molécules pour l'absence de prototype moléculaire comme l'est l'atome d'hydrogène pour les atomes. [1]

Les approches de résolution des équations Hartree-Fock pour les molécules sont identiques à celles pour les atomes tandis que le système croit en complexité avec l'absence de la symétrie de rotation en trois dimensions ainsi que l'apparition des multi centres des intégrales, de ce fait toute solution pour les équations HF est impossible.

En 1951 Roothaan et Hall, indépendamment, proposèrent une solution au problème en représentant les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques, c'est la méthode LCAO (LinearCombination of Atomicorbitals). Les orbitales moléculaires  $\pi$  dans la méthode de Huckel ainsi que la méthode de Huckel étendue sont construites à partir des orbitales atomiques p.

Dans le cas spécifique RHF (beaucoup de molécules sont réellement dans cette configuration, le déterminant de Slater est pour un système moléculaire qui contient 2N électrons réparti sur N orbitales moléculaires (OM):

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1)\overline{\psi_1(\lambda_1)}\psi_2(\lambda_1)\overline{\psi_2(\lambda_1)} \dots \psi_N(\lambda_1)\overline{\psi_N(\lambda_1)} \\ \psi_1(\lambda_2)\overline{\psi_1(\lambda_2)}\psi_2(\lambda_2)\overline{\psi_2(\lambda_2)} \dots \psi_N(\lambda_2)\overline{\psi_N(\lambda_2)} \\ \psi_1(\lambda_3)\overline{\psi_1(\lambda_3)}\psi_2(\lambda_3)\overline{\psi_2(\lambda_3)} \dots \psi_N(\lambda_3)\overline{\psi_N(\lambda_3)} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \dots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \dots \quad \vdots \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \dots \quad \vdots \\ \psi_1(\lambda_N)\overline{\psi_1(\lambda_N)}\psi_2(\lambda_N)\overline{\psi_2(\lambda_N)} \dots \psi_N(\lambda_N)\overline{\psi_N(\lambda_N)} \end{vmatrix} \quad (\text{II.2.1})$$

L'orthonormée spin-orbitale moléculaire  $\psi_1(\lambda_1)$  et  $\overline{\psi_1(\lambda_1)}$  réfèrent au même orbitale moléculaire spatiale (comme au cas atomique) avec  $\alpha \equiv m_s = \frac{1}{2}$ ;  $\beta \equiv m_s = -\frac{1}{2}$  l'objectif est d'arriver à l'orbitale qui minimise l'énergie donnée par :

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \quad (\text{II.2.2})$$

Où  $\mathcal{H}$  est l'Hamiltonien électronique moléculaire :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad (\text{II.2.2})$$

## Chapitre II Formalisme Hartree-Fock pour un système à N corps

---

Les indices  $i$  et  $j$  réfèrent aux électrons, tandis que  $A$  et  $B$  aux noyaux atomiques,  $Z_A$  est le nombre atomique de l'atome  $A$ ,  $r_{ij}$  est la distance interparticules,  $r_{iA}$  la distance entre particule  $i$  et le noyau  $A$  et  $r_{AB}$  la distance entre noyau  $A$  et le noyau  $B$

Les équations de Hartree-Fock sont :

$$F(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad (\text{II.2.3})$$

Avec :

$$F(1) = \mathcal{H}_0(1) + \sum_k [2J_k(1) - K_k(1)] \quad (\text{II.2.4})$$

Et :

$$H_0(1) = \frac{p_1^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} \quad (\text{II.2.5})$$

- Opérateur de Coulomb :

$$J_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_k^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_k(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) \quad (\text{II.2.6})$$

- Opérateur d'échange :

$$K_k(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_k^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_k(1) \quad (\text{II.2.7})$$

L'expression de l'énergie devient :

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_i^N I_i + \sum_{ik}^N [2J(i, k)] - K(i, k) \\ &= 2 \sum_i^N \varepsilon_i + \sum_{ik}^N [2J(i, k)] - K(i, k) \end{aligned} \quad (\text{II.2.8})$$

Comme déjà indiqué, La proposition de Roothaan et Hall est d'écrire la fonction d'onde moléculaire en combinaison, linéaire des orbitales atomiques qui constitue l'ensemble de base. Il est capital de reconnaître que les  $\varphi_\mu$  ne sont pas obligatoirement des orbitales atomiques réelles (conventionnelles) dans le sens qu'elles doivent être des fonctions propres de l'hamiltonian atomique. Elles sont atomiques seulement par extension du fait qu'elles sont

## Chapitre II Formalisme Hartree-Fock pour un système à N corps

---

des fonctions uni-électroniques centrées sur les différents noyaux et choisies pour leur flexibilité à mener à terme les calculs :

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (\text{II.2.9})$$

L'indice  $i = 1, 2, 3, \dots, m$  est pour l'orbitale moléculaire. Les  $m$  fonctions de base génèrent  $m$  OM

L'indice  $\mu = 1, 2, 3, \dots, m$  pour la fonction de base

En écriture éclatée :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= c_{11}\varphi_1 + c_{21}\varphi_2 + c_{31}\varphi_3 + \dots + c_{m1}\varphi_m \\ \Psi_2 &= c_{12}\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 + c_{32}\varphi_3 + \dots + c_{m2}\varphi_m \\ \Psi_3 &= c_{13}\varphi_1 + c_{23}\varphi_2 + c_{33}\varphi_3 + \dots + c_{m3}\varphi_m \\ . &= . + . + . + \dots + . \\ . &= . + . + . + \dots + . \\ . &= . + . + . + \dots + . \\ \Psi_m &= c_{1m}\varphi_1 + c_{2m}\varphi_2 + c_{3m}\varphi_3 + \dots + c_{mm}\varphi_m \end{aligned} \quad (\text{II.2.10})$$

En écriture matricielle (III.3.2) devient :

$$\psi = C\Phi \quad (\text{II.2.11})$$

$\psi$  et  $C$  sont des matrices colonnes, tandis que  $\Phi$  est une matrice carré  $m \times m$

- les fonctions de base  $\varphi_{\mu}$  ne sont pas nécessairement orthogonales, alors on définit :

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu} d\tau_1 \quad (\text{II.2.12})$$

En intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques  $\varphi_{\mu}$  et  $\varphi_{\nu}$

- les spins orbitales moléculaires eux vérifient les conditions d'orthogonalité et de ce fait :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II.2.13})$$

Alors dans l'approximation LCAO l'équation (III.3.5) s'écrit :

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

En forme matricielle :

$$C^\dagger S C = 1 \quad (\text{II.2.15})$$

Les équations de Hartree-Fock (III.2.3) deviennent :

$$F(1)\psi_i(1) = \sum_{\mu}^m F(1)c_{\mu i}\varphi_{\mu}(1) = \sum_{\mu}^m \varepsilon_i c_{\mu i}\varphi_{\mu}(1) \quad (\text{II.2.16})$$

Compte tenu de l'expression (III.2.4) de l'Hamiltonien de Fock :

$$H_0(1)\psi_i(1) = \sum_{\mu}^m H_0(1)c_{\mu i}\varphi_{\mu}(1) \quad (\text{II.2.17})$$

$$J_k(1)\psi_i(1) = \sum_{\lambda\sigma\mu}^m c_{\lambda k}^* c_{\sigma k} c_{\mu i} \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\mu}(1) \quad (\text{II.2.18})$$

$$K_k(1)\psi_i(1) = \sum_{\lambda\sigma\mu}^m c_{\lambda k}^* c_{\sigma k} c_{\mu i} \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_{\mu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) \quad (\text{II.2.19})$$

Ce qui nous donne les équations de Hartree-Fock :

$$F(1)\psi_i(1) = \sum_{\mu}^m H_0(1)c_{\mu i}\varphi_{\mu}(1) + \sum_{k\lambda\sigma\mu} c_{\lambda k}^* c_{\sigma k} c_{\mu i} \left\{ 2 \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\mu}(1) - \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_{\mu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) \right\} = \sum_{\mu}^m \varepsilon_i c_{\mu i}\varphi_{\mu}(1)$$

En introduisant des conventions de notations suivantes :

$$\left\langle \varphi_{\nu}(1)\varphi_{\lambda}(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_{\mu}(1)\varphi_{\sigma}(2) \right\rangle \equiv \langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad (\text{II.2.20})$$

(II.2.21)

$$H_{\nu\mu} = \langle \varphi_{\nu}(1) | H_0(1) | \varphi_{\mu}(1) \rangle \quad (\text{II.2.22})$$

L'équation (III.3.12) devient :

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} H_{\nu\mu} + \sum_{\kappa\lambda\sigma\mu} c_{\lambda\kappa}^* c_{\sigma\kappa} c_{\mu i} [2\langle\nu\mu|\lambda\sigma\rangle - \langle\nu\sigma|\lambda\mu\rangle] = \sum_{\mu} \varepsilon_i c_{\mu i} S_{\mu\nu} \quad (\text{II.2.23})$$

Finalement, en écrivant :

$$F_{\nu\mu} = H_{\nu\mu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle\nu\mu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2} \langle\nu\sigma|\lambda\mu\rangle \right] \quad (\text{II.2.24})$$

$P_{\lambda\sigma}$  est la matrice densité définie par :

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (\text{II.2.25})$$

La forme compacte des équations de Hartree-Fock est :

$$\sum_{\mu} (F_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (\text{II.2.26})$$

En forme matricielle, cette expression devient :

$$(F - \varepsilon S)C = 0 \quad (\text{II.2.27})$$

$\varepsilon$  est une matrice diagonale où les éléments  $\varepsilon_i$  sont les énergies des orbitales moléculaires.

Cette équation n'a de solution non triviale seulement lorsque :

$$\det(F_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0 \quad (\text{II.2.28})$$

L'énergie du système moléculaire est donnée par :

$$E = 2 \sum_i I_i + \sum_{ik} [2J(i, k) - K(i, k)] \quad (\text{II.2.29})$$

Avec :

$$I_i = \langle \psi_i(1) | H_0(1) | \psi_i(1) \rangle = \sum_{\nu\mu} c_{\nu i}^* c_{\mu i} H_{\nu\mu} \quad (\text{II.2.30})$$

Tel que :

L'opérateur coulombien :

$$J(i, k) = \left\langle \psi_i(1)\psi_k(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_i(1)\psi_k(2) \right\rangle = \sum_{\nu\lambda\mu\sigma} c_{\nu i}^* c_{\lambda k}^* c_{\mu i} c_{\sigma k} \langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle$$

$$\langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle \equiv \left\langle \varphi_\nu(1)\varphi_\lambda(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\mu(1)\varphi_\sigma(2) \right\rangle$$
(II.2.31)

L'opérateur d'échange :

$$K(i, k) = \left\langle \psi_i(1)\psi_k(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_k(1)\psi_i(2) \right\rangle = \sum_{\nu\lambda\mu\sigma} c_{\nu i}^* c_{\lambda k}^* c_{\mu i} c_{\sigma k} \langle \nu\sigma | \lambda\mu \rangle$$
(II.2.32)

En fin de compte l'énergie est :

$$E = \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} H_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \nu\sigma | \lambda\mu \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} (H_{\nu\mu} + F_{\nu\mu})$$
(II.2.33)

### II.3 : Basis set :

Un ensemble de base est une description mathématique d'un système d'orbitales, qui est utilisé pour le calcul théorique approximatif ou de la modélisation. Afin d'aider à résoudre l'équation de Schrödinger.

Il existe plusieurs types de fonctions de base

#### II.3.a : Orbitales hydrogénéoides (HO) :[1]

Le potentiel dans lequel existe l'électron dans un atome hydrogénéoide (type hydrogène) est de la forme :

$$V_{N-e} = -\frac{Z}{r}$$

La fonction d'onde est le produit d'une partie radiale et une partie angulaire

$$\chi_{Znlm}^H(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^Z(r) Y_{nl}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}^Z(r) = \left\{ \left( \frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \times \left( \frac{2Zr}{n} \right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (\text{II.2.34})$$

$Y_{nl}(\theta, \varphi)$  Sont les harmoniques sphériques

Pour des raisons de comportement fonctionnel, les orbitales hydrogénoïdes ne sont jamais utilisées pour construire une basis set des orbitales atomiques.

$n, l$  : Nombres quantiques principale et secondaire

$Z$  : Nombre atomique

$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right)$  : Polynôme de Laguerre

### II.3.2 : Orbitales de Slater(STO) : [1]

L'orbitale de Slater est donnée par l'expression suivante :

$$\chi_{\zeta nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.2.35})$$

$\zeta$  : Exposant de l'orbitale, il est lié à l'énergie d'ionisation  $\sim \sqrt{I_p}$ .

Il contrôle la largeur de l'orbitale (une grande valeur de  $\zeta$  donne une fonction restreinte, tandis qu'une petite valeur donne une fonction diffuse).

Ils sont solutions dans un potentiel

$$V_{N-e} = -\frac{n\zeta}{r} + \frac{n(n-1)-l(l+1)}{2r^2} \quad (\text{II.2.36})$$

A cause de la difficulté d'évaluation des intégrales dans l'équation de Roothaan-Hall ils sont rarement utilisés dans les calculs.

### II.3.3 : Orbitales Gaussiennes (GTO) : [1]

A cause de la lourdeur du calcul en utilisant les STO malgré leur précision, des orbitales gaussiennes ont été développées à cause de la simplicité du calcul de leur intégrales néanmoins ils sont caractérisées par la lente convergence.

Ces fonctions de base sont données par :

$$\chi_{\alpha nlm}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = \left[ \frac{2^{2n}(n-1)!}{(2n-1)!} \sqrt{\frac{(2\alpha)^{2n+1}}{n}} \right]^{1/2} r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

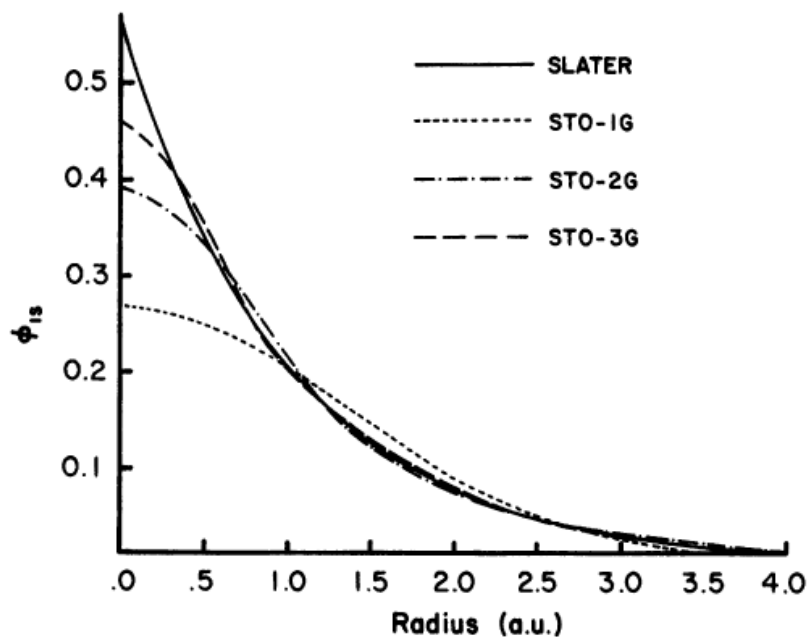
$\alpha$  : Exposant de l'orbitale

Cet orbital est la solution pour un potentiel de la forme :

$$V_{N-e} = 2\alpha^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \quad (\text{II.2.37})$$

### II.3.4 : Orbitales mixtes (STO-nG) :

Pour combiner la précision des STOs et la rapidité des GTOs, des fonctions de base mixtes ont été développées et sont en amélioration continue. Comme son symbole l'indique, c'est une fonction type Slater combiné en n fonctions gaussiennes, la concordance est meilleure pour n grand comme on le voit sur la figure (II.1)



*Fig. (II.1) :* comparaison de la qualité de fitting par moindres carrés de la fonction de Slater obtenue par STO-1G, STO2G et STO-3G.[2]

### II.4 : Type des Basis Sets :

Dans le but de préserver la précision et minimiser le temps de calcul des différents types de basis sets sont développés et sont en continuel développement. Chaque STO est remplacée une combinaison de NGO pour faciliter le calcul des intégrales. Ils sont de formes STO-nG

Minimal: une fonction de base (STO, GTO, or CGTO) pour chaque orbital atomique dans l'atome.

Double-zêta: deux fonctions de base pour chaque orbitale atomique (STO-2G)

Triple-zêta: trois fonction de base pour chaque orbitale atomique (STO-3G) est une minimale basis set où chaque AO est représentée par trois gaussienne (3G) qui imitent le comportement d'une STO.

Quadruple zêta (STO-4G)

Quintuple zêta (STO-5G)

Sextuple zêta (STO-6G)

Bien sûr il existe presque une infinité de basis sets chacune est pour un calcul spécifique qu'il soit en simulation atomique, moléculaire ou solides. [3]

Une base de données est disponible sur le site :

[www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html](http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html)

### II.5 : Etapes de calcul ab initio (LCAO.HF-SCF) :

La résolution des équations de Roothaan-Hall nécessite une procédure itérative à cause des éléments du matrice  $F_{\mu\nu}$  dépendant des coefficients inconnus. la procédure de calcul comprend les étapes suivantes :

1. Spécifier l'ensemble des orbitales atomiques (basis set)
2. Calculer les intégrales de recouvrement :

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{II.2.30})=(\text{II.5.1})$$

3. Calculer la matrice Hamiltonien :

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(1) H_0(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{II.2.31})=(\text{II.5.2})$$

4. Calculer les intégrales à deux électrons :

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \int \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(1) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \int \varphi_{\lambda}(2) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.2.32})=(\text{II.5.3})$$

Calculer les vecteurs propres de  $H_{\mu\nu}$ . Ça nous donne un ensemble de départ pour calculer les coefficients LCAO (et de ce fait l'ensemble initial des orbitales moléculaires).

5. Assigner les électrons en paires sur les plus bas OMs.

6. Calculer la matrice densité :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (\text{II.2.33})=(\text{II.5.4})$$

7. Calculer l'énergie électronique totale :

$$E = \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} H_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \nu\sigma | \lambda\mu \rangle \right] \quad (\text{II.2.34})=(\text{II.5.5})$$

8. Calculer l'Hamiltonien de Fock :

$$F_{\mu\nu} = H_{\nu\mu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \nu\sigma | \lambda\mu \rangle \right] \quad (\text{II.2.35})=(\text{II.5.6})$$

9. Calculer les vecteurs propres de  $F_{\mu\nu}$  pour obtenir un nouveau ensemble de coefficients LCAO

10. Continuer jusqu'à l'énergie totale reste constante dans l'intervalle de la précision voulue.[4]

## II.6 : Fonction de Bloch [7]:

Bloch en 1928 qui démontra que la fonction d'onde  $\Psi$  d'un électron dans un potentiel périodique présente une périodicité du seconde espèce selon la terminologie de Floquet. L'opérateur de translation et l'Hamiltonien ont une base commune (ils « commutent »), les solutions de l'Hamiltonien après translation diffèrent d'un facteur de phase. Ce résultat se généralise aux problèmes de propagation pour des ondes de nature différente, l'Hamiltonien étant remplacé par un opérateur de propagation.[5]

La symétrie, l'invariance par translation dans le réseau direct et la commutation de l'hamiltonien de Kohn et Sham avec l'opérateur de translation conduisent à une fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham  $\Psi_i(\vec{r})$  qui s'écrit sous forme d'un produit d'une onde plane  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  Par une fonction  $u_i(\vec{r})$  ayant la périodicité du réseau cristallin: [6]

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.6.1})$$

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.6.2})$$

Où  $\vec{K}$  et  $\vec{R}$  sont le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et le vecteur de translation du réseau direct.

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.6.3})$$

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

La fonction d'onde peut être mise sous forme :

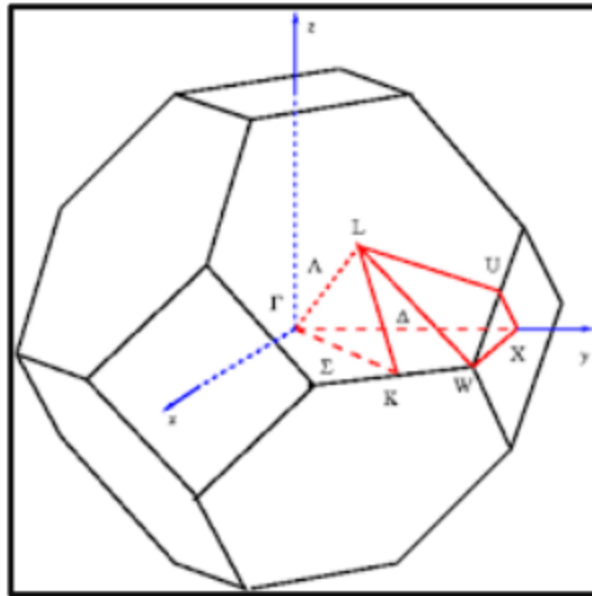
$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}+\vec{K}} \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.6.4})$$

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre  $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$  Modulée par le potentiel périodique du réseau à travers la fonction :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.6.2})$$

### II.7 : Première zone de Brillouin de la maille CFC :

La première zone de Brillouin, est définie comme la maille élémentaire du réseau réciproque. En physique du solide, la maille élémentaire signifie le plus petit volume, et la première zone de Brillouin joue un rôle très important dans l'étude des propriétés physiques des cristaux. Comme il est représenté sur la Figure-I20, la première zone de Brillouin de la structure zinc blende a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Les points de haute symétrie sont  $\Gamma$  (0, 0, 0) centre de symétrie, X (1/2, 0, 1/2), L (1/2, 1/2, 1/2), W (1/2, 1/4, 3/4) et K (3/8, 3/8, 3/4). Les lignes de haute symétrie sont  $\Delta$ ,  $\Lambda$  et  $\Sigma$ .



**Fig. (II.2):** Première zone de Brillouin de la structure Zinc blende.[8]

La notion de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel.

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque.

Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock Salt (fig.II.2). Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie.[9]

### II.8 : La Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### II.8.1 : Introduction historique :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [10] et Fermi [11]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham[12]. On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées

spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système sans spin, et de 6N variables pour un système magnétique, tâche impraticable. [13,14]

**II.8.2 : Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):**

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham[15,16]. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn[17]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par :

$$H = T + U + V$$

$$\sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (II.8.1)$$

Où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Au début, Hohenberg et Kohn ont montrés que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(r)$ , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$ .

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[\rho] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (II.8.2)$$

$$F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \quad (II.8.3)$$

En tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r+r'|} dr dr' G[\rho] \quad (II.8.4)$$

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de

Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Par la suite, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho]$ . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \quad (\text{II.8.5})$$

Est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ .

$$H_s = T_s + V_s = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.8.6})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r}_i)]\psi_i(k, r) = E_i\psi_i(k, r) \quad (\text{II.8.7})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées .

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II.8.8})$$

Kohn et Sham ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété vibrationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ .

Par suite,  $G[\rho]$  est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.8.9})$$

Où  $T_s[\rho]$  est l'énergie cinétique d'une particule libre et  $E_{xc}[\rho]$  une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Phi | T | \Phi \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \psi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \psi_j(k, r) dr \quad (\text{II.8.10})$$

Les deux termes sont ainsi isolés: Le terme de Hartree dans l'équation (II.8.4) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (I.8), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie

cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie  $E_{xc}[\rho]$

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire :

$$E_{xc}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II.8.11})$$

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman. [18]

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | T | \Phi \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \mathcal{E}_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (\text{II.8.12})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \} \psi_j(k, r) = E_j(k) \psi_j(k, r) \quad (\text{II.8.13})$$

Où  $V_{xc}(\rho(r))$  est le potentiel pour l'échange et la corrélation :

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \alpha_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II.8.14})$$

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II.8.15})$$

Où  $\mu_{xc}(\rho(r))$  est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité électronique  $\rho(r)$ . Les estimations les plus utilisées de  $\mu_{xc}(\rho(r))$  et  $\mathcal{E}_{xc}(\rho(r))$  ont été données par Hedin et Lundqvist. [19]

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une

quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local  $V_{\text{ex}}(\rho(r))$  dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré.

Les potentiels utilisés par Slater, Kohn et Sham ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation Xa.

$$V_{\text{ex}}(\rho(r)) = \frac{3}{2} \alpha \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II.8.16})$$

Où  $\alpha$  est une constante ajustable.

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{pour potentiel de Slater} \\ \frac{2}{3} & \text{pour potentiel de Kohn - Sham} \end{cases}$$

Pour la plupart des métaux, les valeurs de  $\alpha$  donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle  $[\frac{2}{3}, 1]$ . Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où  $\frac{3a}{2}$  est remplacé par une fonction  $\beta$  de la densité  $\rho(r)$  sans paramètre ajustable :

$$V_{\text{ex}}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II.8.17})$$

$$\text{Avec : } \frac{3}{4} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + Bx \text{Log}\left(1 + \frac{1}{x}\right)$$

$$\text{Où : } x = \frac{r_s}{A} \quad , \quad A = 21 \quad , \quad C = 0.045 \quad , \quad B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA)[21]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (II.8.6) est utilisée, mais avec  $\mathcal{E}_{\text{xc}}\rho(r)$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient,  $\mathcal{E}_{\text{xc}}(\rho, \nabla\rho)$

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGS}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3 r f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (\text{II.8.19})$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie  $E_{xc}$ , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew[20], Langreth et Mehl[22], Becke [23], Perdew et al[21] et les références incluses).

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.8.20})$$

Où  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.8.21})$$

$H$  : Matrice Hamiltonien

$S$  : Matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.7).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.8.22})$$

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

### II.8.2.a : Approximation de la densité locale LDA:

LDA de l'anglais Local Densité Approximation ; ces fonctionnelles ne dépendent que de la densité en chaque point du système, en négligeant toute influence de l'inhomogénéité de la densité électronique de celui-ci ne sont plus guère utilisées de nos jours. Elles donnent des résultats corrects dans les cas où la densité varie lentement au long du système étudié. Un des exemples les plus connus est la fonctionnelle VWN.

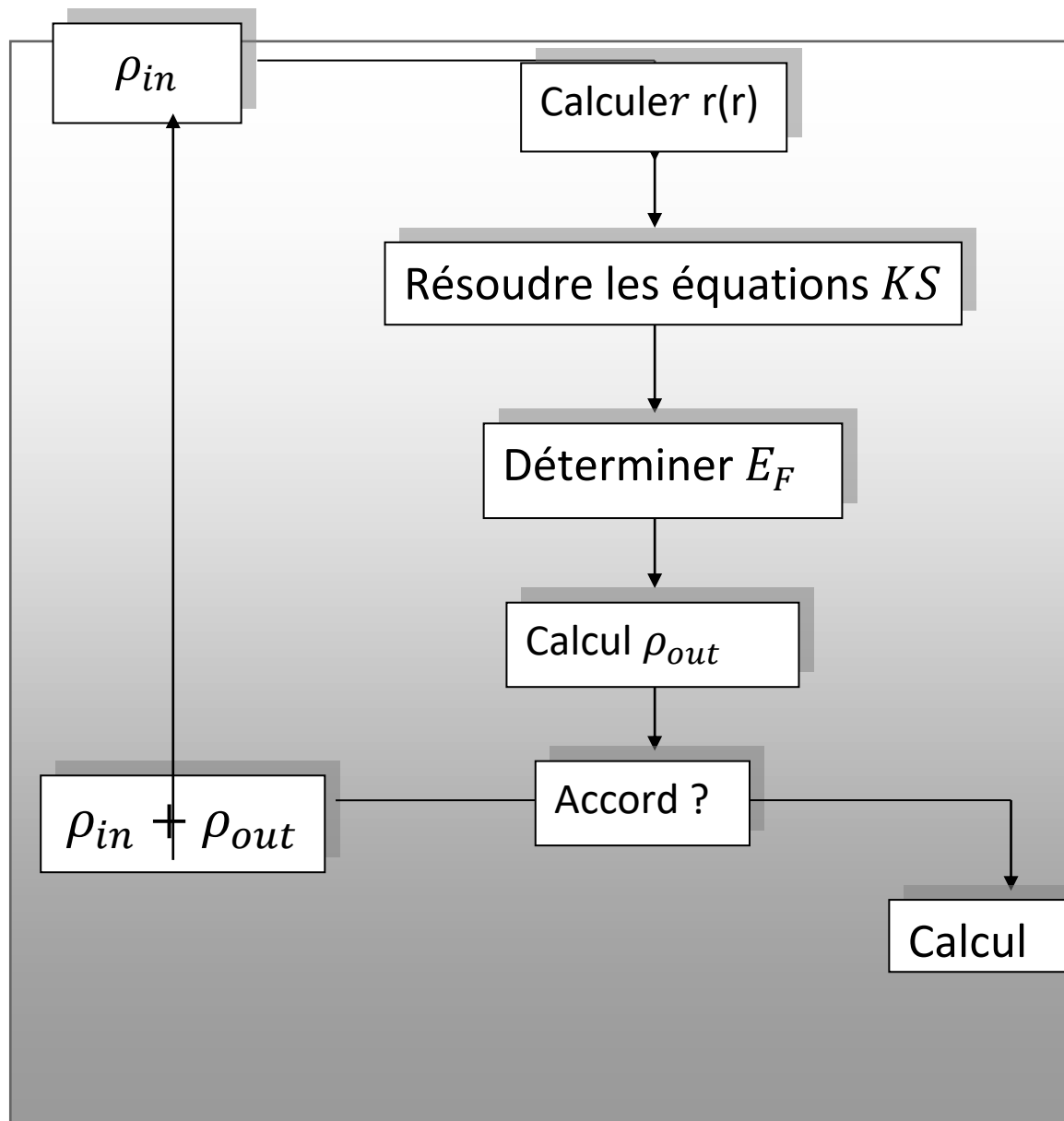


Fig. (II.3): organigramme de calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II.8.2.b : Approximation du gradient generalize:

GGA de l'anglais Generalized Gradient Approximation ; ces fonctionnelles introduisent dans leur expression un terme prenant en compte le gradient de la densité électronique, permettant de tenir en compte la non homogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus courantes appartenant à cette classe sont PW86, PW91 et LYP. La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91

### II.8.2.c : Fonctionnelles Hybrides:

Celles-ci incluent un terme pour l'énergie de corrélation basée sur la DFT et un terme pour l'énergie d'échange basé sur les formalismes HF et DFT (d'où leur dénomination). La fonctionnelle B3LYP, l'une des plus citée dans la littérature, est un exemple hybride. [24] Les méthodes DFT ne sont pas considérées comme des méthodes ab initio pures, car la plupart des fonctionnelles contiennent des paramètres empiriques ; cependant on rencontre aussi des fonctionnelles purement théoriques. On peut noter que la plupart des méthodes présentées sont incluses dans le logiciel GAUSSIAN, et dans plusieurs autres codes de chimie quantique. [25]

### II.9 : La fonctionnelle hybride B3LYP :

B3LYP, un hybride d'échange Hartree-Fock exact avec des termes d'échange et de corrélation locaux et semi-locaux sur la base de la connexion adiabatique : [26, 27]

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF (exact), avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr [28] La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [29, 30] est l'une des fonctionnelles les plus populaires:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - x)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_{LYP}^C \quad (II.8.23)$$



---

# ***PARTIE PRATIQUE***

---





---

***CHAPITRE III :***  
**Présentation du CRYSTAL17 et MgS**

---



## Introduction

La résolution analytique manuelle des équations de Roothaan-Hall est une tâche presque impossible, mais c'est devenu possible est bien répondu avec l'informatisation actuelle des sciences fondamentales avec des machines toujours plus robustes, fiables et rapides ce qui a permis l'implémentation des formalismes de plus en plus compliqués. Dans cet esprit, le code CRYSTAL17[1] s'offre gratuitement en version de démonstration aux utilisateurs et aux chercheurs académiques.

### III.1.a : Présentation du code :

CRYSTAL est un programme de la chimie quantique *ab initio*, désigné pour des calculs sur les solides (3 dimensions), slab(2 dimensions) ainsi que les polymères (1 dimension) en mettant à profit la symétrie de translation, mais il être utilisé pour des calculs sur des molécules singulières en adoptant la méthode Hartree-Fock ainsi que la fonctionnelle de la théorie de la densité (DFT) de Kohn et Sham avec plusieurs protocoles de prise en charge de l'échange-corrélation. Il fut développé dans les années 80 par deux équipes de laboratoires de recherche en simulation en chimie à savoir Theoretical Chemistry Group à University of Torino, Italie[2] et le Computational Materials Science Group à Daresbury Laboratory près de Warrington en Cheshire, Angleterre[3]. Depuis, plusieurs versions ont été proposés CRYSTAL88, CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03, CRYSTAL06, CRYSTAL09, CRYSTAL14 et CRYSTAL17.[1,2]

CRYSTAL est construit en deux modules, *Crystal* et *proprietés*, le programme CRYSTAL performe les calculs SCF, l'optimisation géométrique et les calculs dynamiques des matériaux donnés en input. Quand le processus SCF est terminé, les propriétés du solide et la fonction d'onde peuvent être calculées par le module *properties*. Il faut noter la simplicité et la facilité de la manipulation du code avec des mots clé mnémoniques.

Notre version de CRYSTAL est installée sur le système d'exploitation linux (Ubuntu18.04.4 LTS

### III.1.a: Unités utilisées dans CRYSTAL17 :

Voici les valeurs de certaines des conversions utilisées pour les unités dans les calculs CRYSTAL17

#### III.1.b: Énergie :

- 1 unité d'énergie atomique (hartree) = 27,212 électrons volts (eV).
- 1 hartree = 219474,6  $\text{cm}^{-1}$  (centimètres réciproques).
- 1 hartree = 627,510 kcal / mol.

**III.1.c: Longueur :**

- 1 unité atomique (Bohr) = 0,529177 Angströms.

**III.1.d : Détails techniques : [4]**

Le fichier input du CRYSTAL doit comporter 03 blocs :

1. Bloc de la géométrie , qui doit contenir des données cristallographiques tels que le paramètre de maille qu'on peut le choisir expérimental comme on peut le prendre le résultat d'un calcul antérieur, groupe d'espace et la position des atomes non équivalents dans la maille élémentaire ainsi que le titre du calcul, ce bloc peut supporter d'autres mots clés pour l'optimisation en 3-D, 2-D ou 1-D. ce bloc doit se terminer par le mot clé END
2. Bloc des basis sets : on introduit les basis sets choisis des différents atome non équivalents dans la maille, les basis sets se terminent impérativement par

99    0

Le Bloc doit se terminer par END :

1. Bloc du contrôle : le nombre de cycles (*50 par défaut*) cycle SCF ainsi que l'optimisation sont contrôlés par des mots clés dans ce bloc, on choisit l'hamiltonien ou on peut choisir le potentiel EXCHANGE-CORRELATION dans une bibliothèque interne du code, le réseau des points d'intégration dans le réseau réciproque (SHRINK) puis la précision des calculs du cycle SCF ainsi que l'optimisation des énergies par le mot clé TOLINTEG qui est de la forme :

TOLINTEG

GITOL1                    ITOL2                    ITOL3                    ITOL4                    ITOL5

Ses variables se définissent comme suit :

ITOL1: seuil de chevauchement des intégrales de Coulomb.

ITOL2: seuil de pénétration des intégrales de Coulomb.

ITOL3: seuil de chevauchement des intégrales d'échange de Hartree-Fock.

ITOL4: pseudo-chevauchement (série d'échange HF).

ITOL5: pseudo-chevauchement (série d'échange HF).

Les valeurs par défauts sont:

TOLINTEG

6   6   6   6   12

Le contrôle de l'écart d'énergie entre deux points pour la convergence du calcul est assuré par le mot clé :

TOLDEE

ITOL ;  $10^{-ITOL}$

Des valeurs ITOL différentes sont nécessaires pour des calculs différents tel que (par défaut) :

SCF du point singulier	6
Optimisation de la géométrie	7
Calcul des fréquences	10
Constantes d'élasticité	8
Equation d'état	8

Ce bloc peut aussi supporter des mots clés pour le contrôle ou pour calculer des propriétés comme la population de Mulliken qui est : PPA

Comme toujours ce bloc doit se terminer par : END

### III.2 : Présentation du matériau MgS :

Le mono sulfure de magnésium appartient à la famille des chalcogénures des alcalino terreux qui sont connus encore sous le nom des matériaux II-VI tel que :

-II : pour la deuxième colonne du tableau périodique des éléments qui sont les alcalino-terreux.

-VI : pour la sixième colonne du même tableau qui est les chalcogènes.(fig.IV-1)

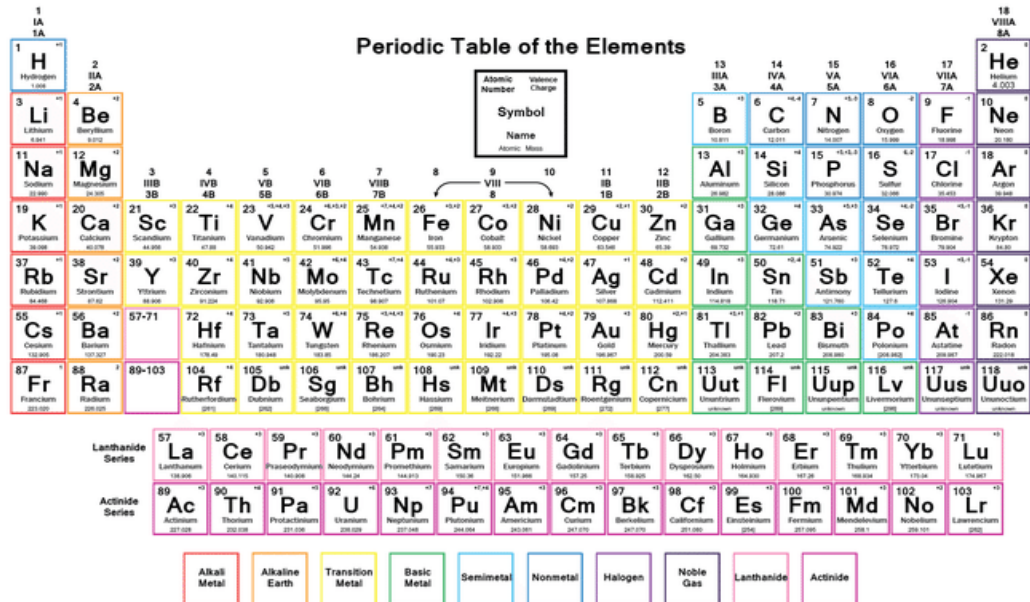


Fig. (III.1): tableau périodique des éléments.

Les monochalcogénures du magnésium sont :

-MgS : monosulfure du magnésium

-MgSe ; monosélénium du magnésium

-MgTe : monotellurure de magnésium

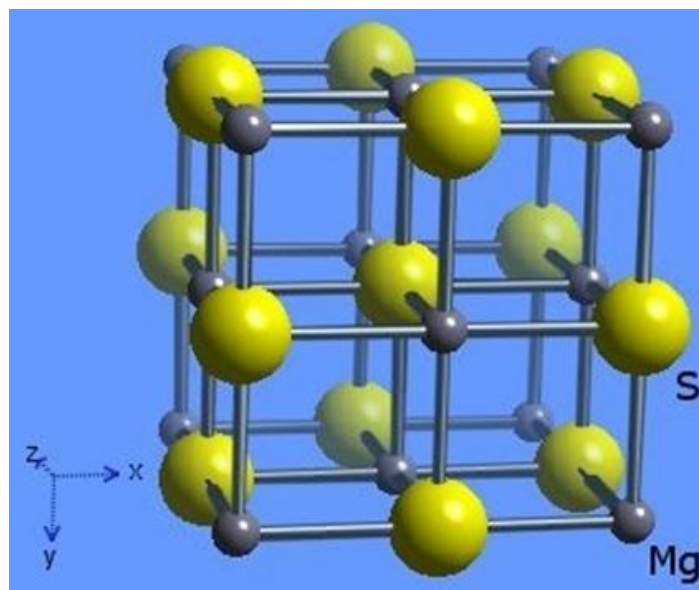
Le MgS cristallise sous cinq structures différentes récapitulées dans le tableau

**III.1**, à la température ambiante et à pression normale, c'est la structure NaCl qui existe, elle est sujette de notre étude

Structure	Notation				$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
	Hermann Mauguin	Schön flies	Internat ionale	résea u		
NaCl (B1)	$Fm\bar{3}m$	$O_h^5$	225	cfc	5.1913 [4]	/
CsCl (B2)	$Pm\bar{3}m$	$O_h^1$	221	cs	3.28	/
ZnS (B3)	$F\bar{4}3m$	$T_d^2$	216	cfc	5.62	/
ZnS (B4)	$P6_3mc$	$C_{6v}^4$	186	hex	3.97	6.42
NiAs (B8)	$P6_3/mmc$	$D_{6h}^4$	194	hex	3.60	6.00

**Tableau(III.1) : Structures et paramètres des mailles du MgS.[4article]**

Le passage d'une phase à une autre se fait sous des conditions spéciales de température et de pression.



**Fig. (III.2): Structure cristalline du sulfure de magnésium.[7]**

### III.3 : Propriétés générales du sulfure de magnésium :

Le monosulfure de magnésium est un composé inorganique de formule brute MgS. C'est un matériau cristallin de couleur blanche mais on le rencontre souvent sous une forme impure qui est une poudre non-cristalline brune. Il est produit industriellement lors de la fabrication de l'acier, est un semi-conducteur binaire.[7]

Les différentes propriétés physico-chimiques du sulfure de manganèse sont récapitulées dans le tableau suivant :

Propriété	Valeur numérique
Formule brute	MgS
Masse molaire	56 ,37g /mol
Densité	2 ,68 g cm <sup>-3</sup> « « Americanelements.com
Masse volumique	2 ,84 g/cm <sup>3</sup>
T°fusion	2000 °C
Réseau cristallin.	CFC (type NaCl) :

**Tableau(III.2):** Propriétés physique du la sulfure de magnésium. [8]

### III.4 : La préparation de sulfure de magnésium :

Le sulfure de magnésium a été obtenue en battant du chlorure de magnésium et d'ammonium purifié dans un courant de sulfure d'hydrogène selon la méthode de sergé, il s'est avéré nécessaire de maintenir la température en dessous du point de fusion du chlorure de magnésium pendant environ un an. Heure et pour élever la température progressivement à 1000° sur une période d'une heure et un demie. Le produit était une poudre de couleur blanche à crème alimenté contenant 43,32% magnésium 57,35% soufre, et trace de chlorure [9]

### III.5 : Présentation Caractéristique des éléments Mg et S :

Le tableau suivant présente la différente caractéristique de ces deux constituants du monochalcogène du soufre (MgS)

Le sulfure de Magnésium MgS est un semi-conducteur de band gap  $E_g = 4.5eV$  est de ce fait il est utilisé en optoélectronique [11] et les composants électroluminescents.[12]

Caractéristiques	Magnésium (Mg)	Soufre (S)
Nombre atomique Z	12	16
Masse atomique	24.3050	32.066
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p_6 3s^2$	$1s^2 2s^2 2p_6 3s^2 3p_4$
Etat d'oxydation	+2	+4, +4, +2, -2
L'électronégativité $\chi$ (eV)	1.23	2.44
Affinité électronique (eV)	Non stable	2.08
Energie 1 <sup>re</sup> ionisation (eV)	7.64624	10.36001
Energie 2 <sup>eme</sup> ionisation (eV)	15.03528	23.3379
Energie 3 <sup>eme</sup> ionisation (eV)	80.1437	34.79
Energie 4 <sup>eme</sup> ionisation (eV)	109.2655	47.222
Rayon atomique $r_{cov}$ (covalent) (Å)	1.36	1.04
Rayon atomique $r_{vdW}$ (Van Der Waals) (Å)	1.70	1.85
Rayon métallique $R_{met}$ (Å)	1.60	1.27

**Tableau (III.3) :** caractéristiques des atomes du magnésium (Mg) et du soufre (S). [10]

---

---

***CHAPITRE IV :***  
***Résultats et interprétations***

---



### IV.1 : Propriétés structurales :

#### IV.1.a : Optimisation de la géométrie :

Les calculs ab-initio ne sont pas fiables sans une optimisation de la géométrie préalable, dans le code CRYSTAL17, elle est assurée par le mot-clé « OPTGEOM » dans le premier block du fichier *input* et se termine par « ENDOPT », le schéma implémenté est quasi newtonien, les gradients (la matrice hessienne des dérivées secondes) sont calculés à chaque fois l'énergie est calculée. Le choix par défaut de la matrice hessienne initiale est proposé par Schlegel. [1, 2]

Le processus de convergence de l'optimisation est contrôlée par le mot clé « TOLDEE » qui est l'écart d'énergie entre deux points d'optimisation qui est fixé par défaut à  $10^{-6} a.u$

Le schéma de l'optimisation est schématisé dans l'organigramme sur la figure :

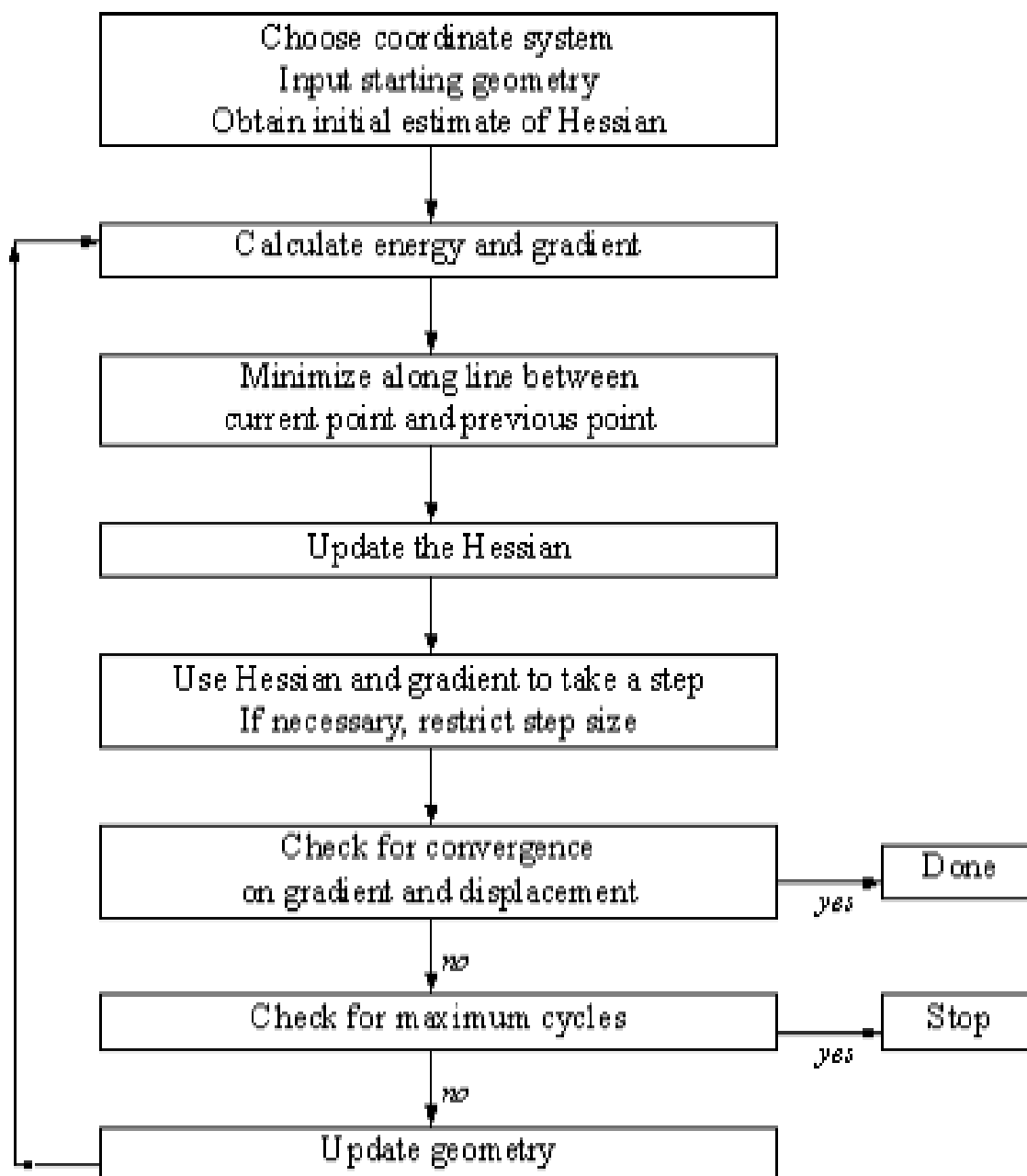


Fig. (IV.1): schéma d'optimisation géométrique adopté par CRYSTAL17.

#### IV.1.b : Optimisation des basis sets :

Peut-être l'étape la plus cruciale dans tout travail de simulation par la théorie LCAO est le choix des basis sets qui doivent être bien choisies pour chaque cas solides, slabs, clusters et molécules.

Dans notre travail, on a utilisé des basis sets puisées dans la bibliothèque du CRYSTAL17, disponible en ligne au site :

## Chapitre IV Résultats et interprétations

<https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>

Elles ont été conçues et utilisées dans des travaux de recherche et ont montré leur précision et fiabilité.

Pour le magnésium, on a utilisé les bases sets suivantes :

8-511G[3]

Pour le sulfure ;

86-311G\*[4]

Les bases sets doivent être personnalisées pour chaque composé et cela en optimisant les orbitales de polarisation (orbitales de charge nulle) ce qui a été fait manuellement dans notre cas, pour enfin arriver aux résultats suivants :

	<b>HF [5]</b>	<b>VBH-VBH [6](LDA)</b>	<b>B3LYP[7](GGA)</b>
Ba sis set	Mg : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.293</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.4396901</b> 1.	Mg : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.3492</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.45991</b> 1.	Mg : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.28</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.43969</b> 1.
	S : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.261597</b> 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.1014701</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.380949</b> 1.0	S : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.26159701</b> 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.10129698</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.38094903</b> 1.0	S : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.2417</b> 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.10595</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.381</b> 1.0

<b>B3PW[8](GGA)</b>	<b>WCGGA[9]- PWGGA[10](GGA)°</b>
Mg : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.284809</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.51.</b>	Mg : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.293</b> 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. <b>0.4396901</b> 1.
S : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.2413</b> 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0	S : 0 1 1 0.0 1.0 <b>0.2811</b> 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0

<b>0.10568</b> 1.0 1.0	<b>0.1059417</b> 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.	0 3 1 0. 1.
<b>0.24457</b> 1.0	<b>0.38096</b> 1.0

*Tableau (IV.1)* :Les basis sets optimisées (en gras les grandeurs à optimiser).

Après optimisation des basis sets ainsi que la géométrie, on a obtenu les résultats suivants

#### IV.1.c : Le paramètre de maille :

	HF	B3LYP	B3PW	WCGGA -PWGGA	VBH- VBH(LD A)	autres	Exp.
$a(\text{Å})$	5.2851824 8	5.2418525 5	5.2162252 3	5.188833 3	5.116487 2	5.16 [11] 5.244 [12] 5.18 [13] 5.98 [14] 5.85 [14]	5.1913 [15]

*Tableau (IV.2)* :Paramètre de maille de réseau pour composéMgSdans la phase B1.

On remarque bien que la valeur la plus proche de la valeur expérimentale est celle obtenue par la méthode B3PW est de ce fait les autres propriétés seront calculées par cette approximation, La valeur  $a = 5.18883330\text{Å}$  obtenue par l'approximation WCGGA-PWGGA est la plus proche à la valeur expérimentale. Il faut noter que le résultat obtenu par HF  $a = 5.28518248\text{Å}$  et bien loin de la valeur expérimentale  $a = 5.1913\text{Å}$  ce qui peut être dû essentiellement à la non prise en charge de la corrélation.

Module de compression uniforme.

Le tenseur des constantes d'élasticité pour la structure cubique est donné par :

## Chapitre IV Résultats et interprétations

$$\begin{array}{cccccc}
 C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & C_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & C_{44} & 0 \\
 & & & & & C_{44}
 \end{array}$$

Avec les relations qui lie ces constantes au module de compressibilité

	HF	VBH-VBH (LDA)	B3LYP(GGA)	B3PW (GGA)	WCGGA- PWGGA	Autres	Exp.
B (GPa)	78.48	90.58	76.89	81.89	81.82	79.76[17] 74.2(GGA)[14] 84.0(LDA)[14] 71.33[18]	78±3.7

**Tableau (IV.3)** : module de compressibilité.

On peut remarquer que toutes les approximations donnent des résultats plus ou moins proches à l'expérimental dans la limite de la précision donnée sauf la méthode VBH-VBH qui est une approximation LDA.

Généralement, les chalcogénures alcalinoterreux forment un important système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B1) avec 6 liaisons de paires atomique ce qui peut être vérifié pour notre matériaux par la population de Mulliken calculée par le mot clé PPAN. La sortie est dans un fichier PPAN.DAT

Mg : 10.304

S : 17.696

Dans le fichier output on trouve aussi le chevauchement entre les plus proches voisins,

On remarque bien la localisation de la charge électronique sur l'atome du soufre, comme le magnésium accuse un déficit de la même charge, ce résultat est confirmé par le diagramme de

la densité des états DOS *Fig. (IV.3)*. Ce qui montre clairement le caractère ionique de la liaison.

### IV.2 : Propriétés électroniques :

#### IV.2.a : Bandes d'énergie

Le diagramme des bandes est obtenu par le module *proprietés* avec un fichier input BAND. On doit y inclure le nombre de points du réseau réciproque (200).

Ainsi que les points à haute symétrie de la première zone de Brillouin ( $\Gamma, X, W, L$ ). Le fichier de sortie est BAND.DAT.

Pour tracer les bandes calculées, on a utilisé le programme en ligne CRYSPLOT. [19]

La largeur de la bande interdite est calculée par les différentes approximations est une comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, la meilleure approximation est B3PW qui donne un band gap  $E_g = 4.4853\text{eV}$  qui est large par rapport au band gap du silicium  $E_g = 1.14\text{eV}$  ce qui classe le MgS dans la catégorie des semi-conducteurs à large band gap. Le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  tandis que le minimum de la bande de valence se trouve au point X ce qui case ce band gap dans la catégorie Indirect.

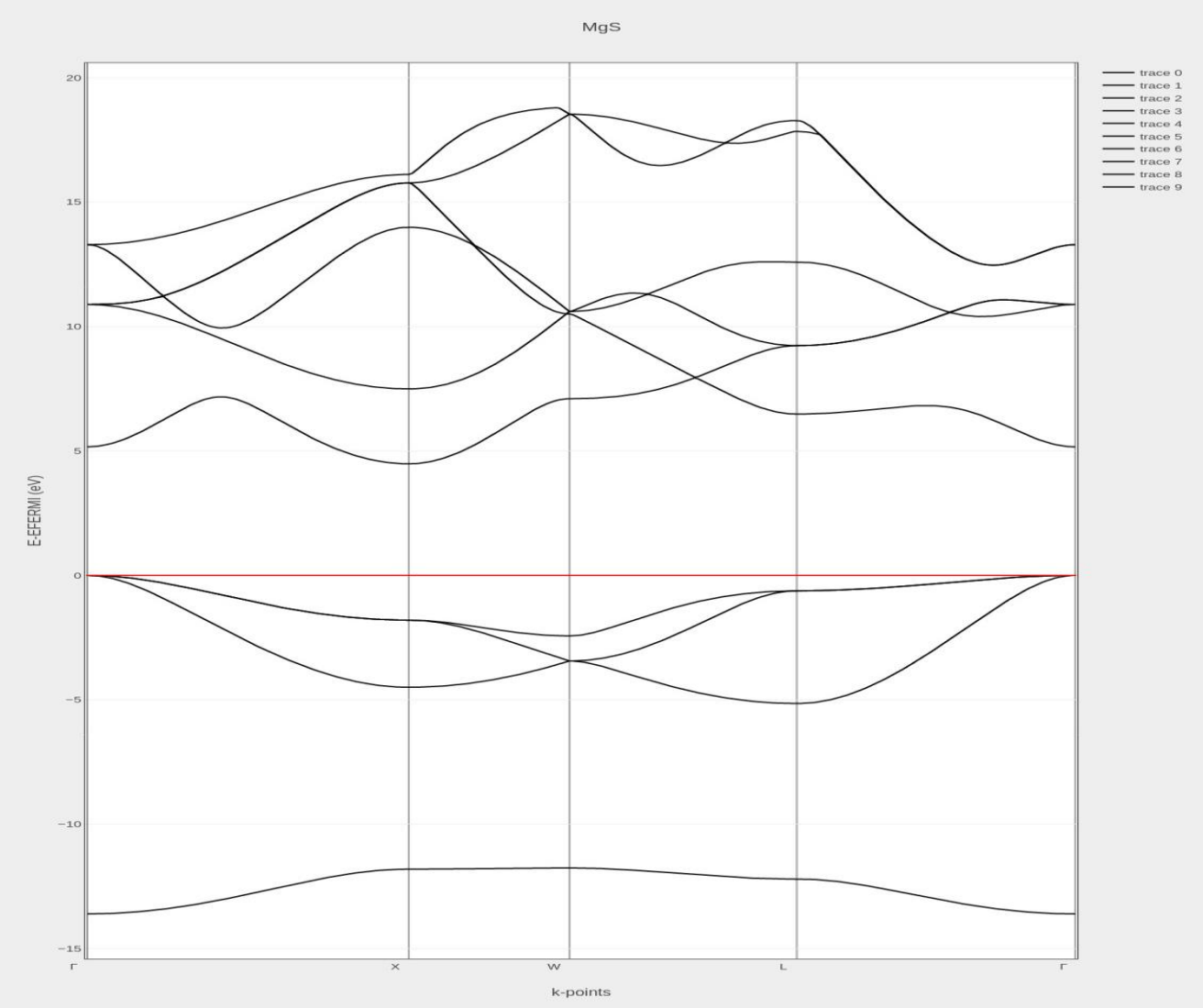
	HF	VBH- VBH (LDA)	B3LYP(GGA)	B3PW(GGA)	PWGGA- PWGGA	autres	Exp,
$E_g(\text{eV})$	10.7055	3.4748	3.5051	4.4853	3.5051	4.7 [11]	4.5 [14]

**Tableau (IV.4) :** L'énergie de  $G_{ab}$  pour composé MgS dans la phase B1.

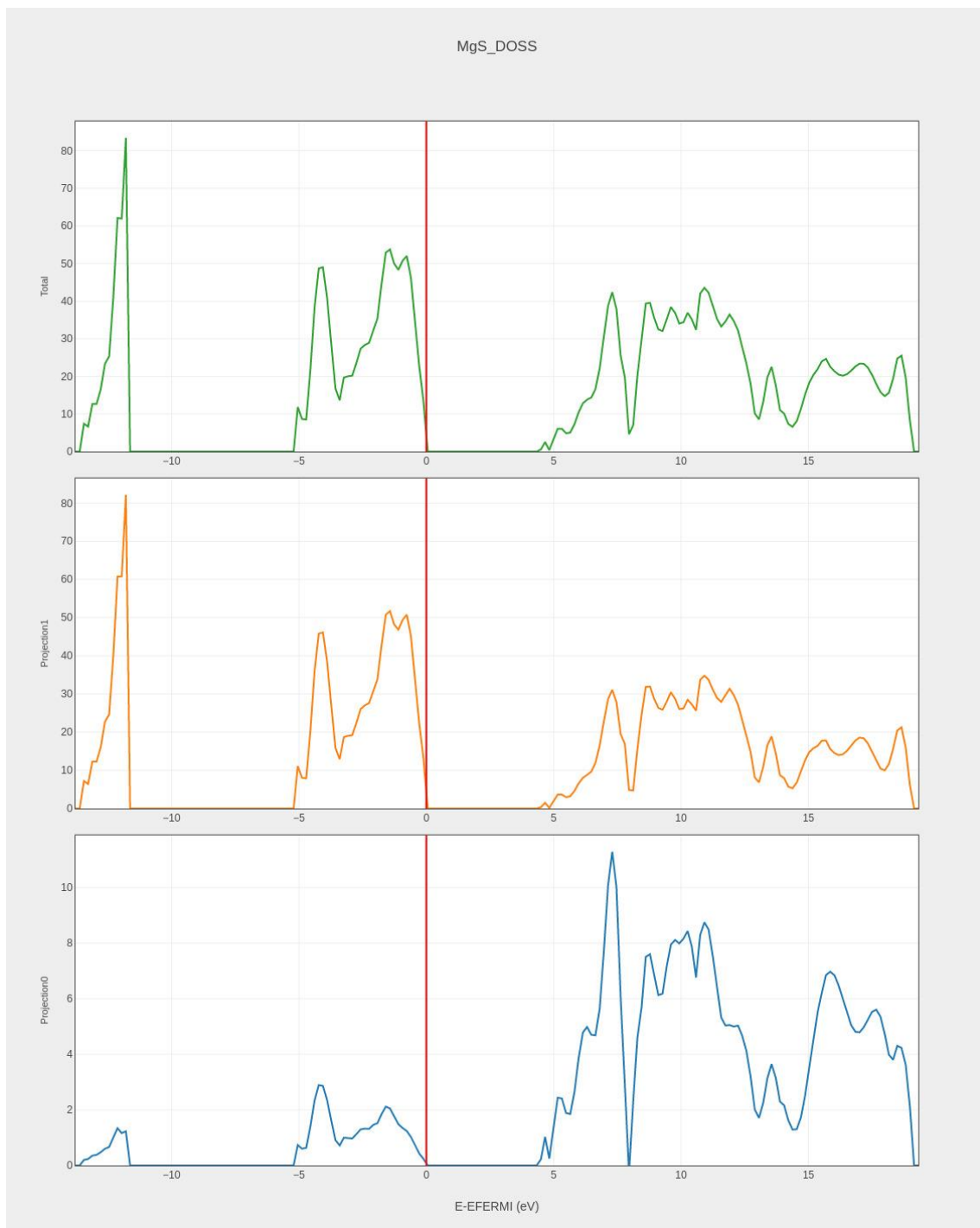
#### IV.2.b : Densité des états électroniques :

Elle quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés, et possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle obtenue par le fichier input DOS calculée par le module *proprietés*, tout comme les bandes d'énergie on y insère le nombre de points à calculer (200) les nombres des orbitales à tracer. Le fichier de sortie est DOS.DAT *Fig. (VI.4)*.

Sur la *Fig. (IV.2)* Sont tracés les bandes d'énergie juxtaposées à la densité des états, on y voit bien une traduction parfaite l'une dans l'autre.

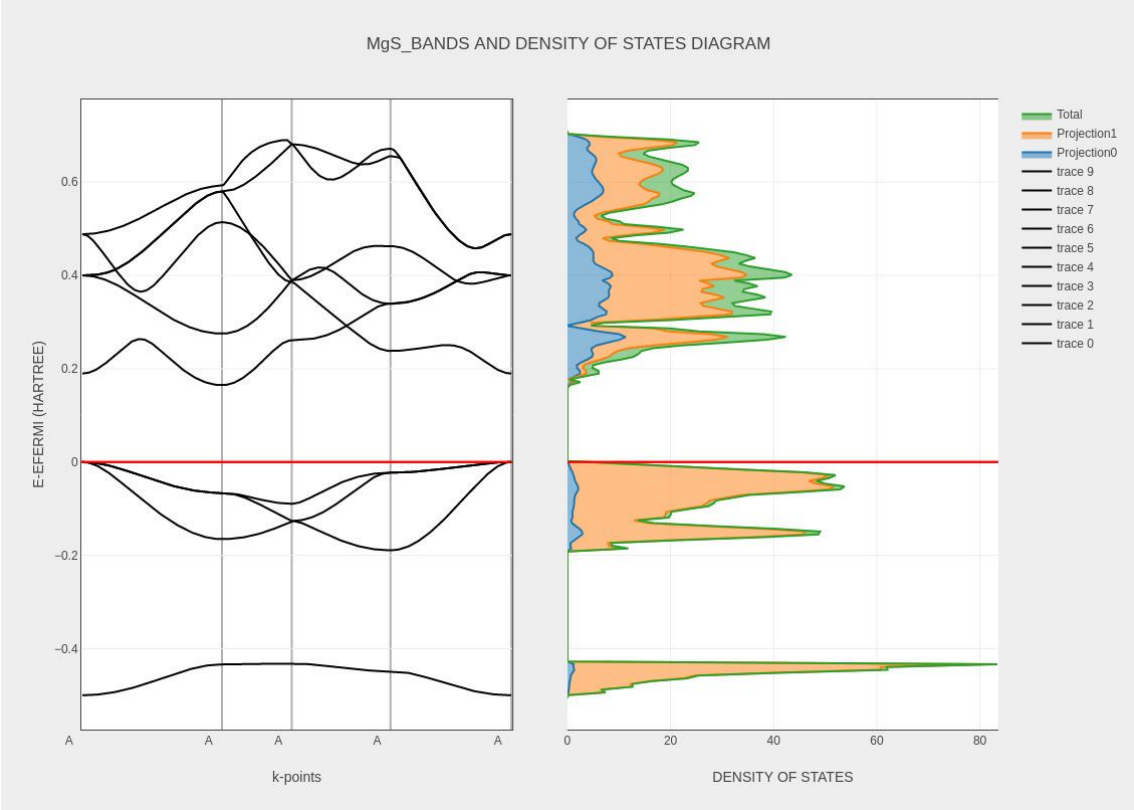


*Fig. (IV.2):*bandes d'énergie du MgS(B1). En rouge niveau de fermi.



**Fig. (IV.3):** densités des états du MgS(B1).

En vert c'est la densité totale des états, selon le tutorial Project [20], projection1 (ocre) sur le graphe désigne le premier atome le Mg en occurrence, ainsi que Projection2 (en vert) désigne le soufre.



*Fig. (VI.4):*diagramme mixte des bandes d'énergie et DOS.



---

***CONCLUSION GENERALE  
ET PERSPECTIVES***

---



## *Conclusion générale et perspectives*

La maîtrise du code de l'envergure de CRYSTAL17 nécessite la disponibilité d'un temps très large qui malheureusement ce n'était pas possible avec un travail de mémoire pour l'obtention d'un diplôme de master, mais ça n'empêche un effort a été consenti et des résultats ont été obtenus.

Ces résultats trouvés par différents schéma du potentiel échange-corrélation concordent avec les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes autres que LCAO et le plus important c'est la concordance avec les résultats expérimentaux surtout avec le schéma WCGGA proposé par Z.Wu et R.E.Cohen au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui nous a donné des résultats qui collent presque parfaitement. Les résultats obtenu par le formalisme de Hartree-Fock sont les plus en erreur avec les l'expérimental, ce qui met en évidence l'importance du potentiel d'échange-corrélation.

On a pu confirmer le caractère ionique des liaisons dans le MgS par différents schémas tel que la population de Mulliken et la densité des états.

Le band gap a été estimé à  $E_g$  qui est bien comparable  $E_g$  qui est large ce qui confie à notre matériau des utilisations spécifiques.

Le code CRYSTAL17 offre des opportunités intéressantes pour l'étude des matériaux en volume et à l'échelle nanométrique avec la possibilité de prospecter la majorité des propriétés de la matière condensée ce qui est en fait les perspectives pour le sulfure de magnésium ainsi que pour la famille des chalcogènes de magnésium (MgS, MgSe, MgTe)



---

# *Annexes*

---



# Annexe A

Exemple du fichier input.d12 du CRYSTAL

```
MgS BULK
CRYSTAL
0 0 0
225
5.1913
2
12 0.0 0.0 0.0
16 0.5 0.5 0.5
OPTGEOM
END
END
12 5
0 0 8 2.0 1.0
68370.0 0.0002226
9661.0 0.001901
2041.0 0.011042
529.6 0.05005
159.17 0.1690
54.71 0.36695
21.236 0.4008
8.791 0.1487
0 1 5 8.0 1.0
143.7 -0.00671 0.00807
31.27 -0.07927 0.06401
9.661 -0.08088 0.2092
3.726 0.2947 0.3460
1.598 0.5714 0.3731
0 1 1 2.0 1.0
0.68801 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.293 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.4396901 1.0
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
0.2811 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1056417 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.38096 1.0
99 0
END
DFT
EXCHANGE
WCGGA
CORRELAT
PWGGA
END
SHRINK
12 12
FMIXING
30
TOLDEE
7 7 7 14
PPAN
END
```

---

## Annexe B

Les basis sets utilisées :

**Magnésium : Mg**

12 4

0	0	8	2.0	1.0		
	68370.0			0.0002226		
	9661.0			0.001901		
	2041.0			0.011042		
	529.6			0.05005		
	159.17			0.1690		
	54.71			0.36695		
	21.236			0.4008		
	8.791			0.1487		
0	1	5	8.0	1.0		
	143.7			-0.00671	0.00807	
	31.27			-0.07927	0.06401	
	9.661			-0.08088	0.2092	
	3.726			0.2947	0.3460	
	1.598			0.5714	0.3731	
0	1	1	2.0	1.0		
	0.688			1.0		1.0
0	1	1	0.0	1.0		
	0.28			1.0		1.0

**Sulfure : 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	0.0	1.		
	0.383			1.0		

---

## Annexe C

Output du fichier input

```
*****
*
*          CRYSTAL17          *
*    public : 1.0.2 - March 1st, 2018    *
*    HTTP://WWW.CRYSTAL.UNITO.IT          *
*
*          MAIN AUTHORS          *
*
* R. DOVESI(1,11), V.R. SAUNDERS(2), C. ROETTI(1,11), R. ORLANDO(1,11), *
* C.M. ZICOVICH-WILSON(1,3), F. PASCALE(4), B. CIVALLERI(1,11), *
* K. DOLL(5), N.M. HARRISON(2,6), I.J. BUSH(7), Ph. D'ARCO(8), *
* M. LLUNELL(9), M. CAUSA'(10), Y. NOEL(8), L. MASCHIO(1,11), A. ERBA(1,11) *
* M. RE'RAT(14), S. CASASSA(1,11) *
*
*    CONTRIBUTIONS TO THE CODE HAVE ALSO BEEN GIVEN BY          *
*
* M. FERRABONE(1,11), M. DE LA PIERRE(1,11), M. FERRERO(1,11), *
* J. BAIMA(1,11), E. ALBANESE(1,11), M.F. PEINTINGER(12), R. BAST(13), *
* B. KIRTMAN(15), V. LACIVITA(1,11), R. DEMICHELIS(1,16) *
* G. BRANDEBURG(17), S. SALUSTRO(1,11), G. SANSONE(1,11) *
* M.T. RUGGIERO(18) *
* (1) THEORETICAL CHEMISTRY GROUP - UNIVERSITA' DI TORINO - TORINO (ITALY) *
* (2) COMPUTATIONAL SCIENCE & ENGINEERING DEPARTMENT - STFC DARESBUURY *
(UK) *
* (3) UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS - CUERNAVACA (MEXICO)
* (4) UNIVERSITE' DE LORRAINE - NANCY (FRANCE) *
* (5) UNIVERSITAET STUTTGAERT - STUTTGAERT (GERMANY) *
* (6) IMPERIAL COLLEGE - LONDON (UK) *
* (7) OXFORD E-RESEARCH CENTRE - OXFORD (UK) *
* (8) UPMC - SORBONNE UNIVERSITES - PARIS (FRANCE) *
* (9) UNIVERSIDAD DE BARCELONA - BARCELONA (SPAIN) *
* (10) UNIVERSITA' DI NAPOLI "FEDERICO II" - NAPOLI (ITALY) *
* (11) NIS - NANOSTRUCTURED INTERFACES AND SURFACES - TORINO (ITALY)
* (12) MPI FUER CHEMISCHE ENERGIEKONVERSION - MUELHEIM AN DER RUHR
(GERMANY) *
* (13) UNIVERSITY OF TROMSO - TROMSO (NORWAY) *
* (14) UNIVERSITE' DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR - PAU (FRANCE) *
* (15) UNIVERSITY OF CALIFORNIA SANTA BARBARA - SANTA BARBARA (USA)*
* (16) CURTIN UNIVERSITY - PERTH (AUSTRALIA) *
* (17) UNIVERSITY COLLEGE LONDON - LONDON (UK) *
* (18) CAMBRIDGE UNIVERSITY - CAMBRIDGE (UK) *
*
*****
EEEEEEEEEE STARTING DATE 09 09 2020 TIME 12:29:27.6
MgS BULK
CRYSTAL CALCULATION
(INPUT ACCORDING TO THE INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY
CRYSTALLOGRAPHY)
CRYSTAL FAMILY          : CUBIC
CRYSTAL CLASS (GROTH - 1921) : CUBIC HEXAKISOCTAHEDRAL
```

---

SPACE GROUP (CENTROSYMMETRIC) : F M 3 M  
LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - CONVENTIONAL CELL  
A B C ALPHA BETA GAMMA

5.19130 5.19130 5.19130 90.00000 90.00000 90.00000

NUMBER OF IRREDUCIBLE ATOMS IN THE CONVENTIONAL CELL: 2

INPUT COORDINATES

ATOM AT. N. COORDINATES

1 12 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00

2 16 5.000000000000E-01 5.000000000000E-01 5.000000000000E-01

\*\*\*\*\*

<< INFORMATION >>: FROM NOW ON, ALL COORDINATES REFER TO THE  
PRIMITIVE CELL

\*\*\*\*\*

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - PRIMITIVE CELL

A B C ALPHA BETA GAMMA VOLUME

3.67080 3.67080 3.67080 60.00000 60.00000 60.00000 34.975859

COORDINATES OF THE EQUIVALENT ATOMS (FRACTIONAL UNITS)

N. ATOM EQUIV AT. N. X Y Z

1 1 1 12 MG 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00

2 2 1 16 S -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01

NUMBER OF SYMMETRY OPERATORS : 48

\*\*\*\*\*

\* GEOMETRY EDITING - INPUT COORDINATES ARE GIVEN IN ANGSTROM

\*\*\*\*\*

GEOMETRY NOW FULLY CONSISTENT WITH THE GROUP

INFORMATION \*\*\*\* NEW DEFAULT \*\*\*\* FINALRUN 4 FOR GEOMETRY  
OPTIMIZATIONS

INFORMATION \*\*\*\* NEW DEFAULT \*\*\*\* OPTGEOM OPTIMIZES BOTH ATOMIC  
COORDINATES AND CELL PARAMETERS

INFORMATION \*\*\*\* NEW DEFAULT \*\*\*\* TOL. ON ATOMIC DISP TO REDEFINE  
REF. GEOMETRY: 0.8 Angs

INFORMATION \*\*\*\* NEW DEFAULT \*\*\*\* N POINTS TO REDEFINE REF.  
GEOMETRY: N OF OPT DEGS OF FREEDOM

INFORMATION \*\*\*\* NEW DEFAULT \*\*\*\* TOL. ON ENERGY TO REDEFINE REF.  
GEOMETRY: 10\*\*-3\*(5\*N. ATOMS)

IMPORTANT INFORMATION:

THE COORDINATE SYSTEM ADOPTED IN THE OPTIMIZATION IS NOT IN  
GENERAL HOMOGENEOUS UNITS. FOR THIS REASON THE GRADIENT AND  
HESSIAN MATRIX IN TERMS OF THIS SYSTEM ARE GIVEN WITHOUT  
UNITS. FOR MORE DETAILS SEE THE MANUAL.

\*\*\*\*\*

COMBINED CELL/ATOM OPTIMIZATION CONTROL

INITIAL TRUST RADIUS 0.50000 MAXIMUM TRUST RADIUS 4.00000

MAXIMUM GRADIENT COMPONENT 0.00045 MAXIMUM DISPLACEMENT  
COMPONENT 0.00180

R.M.S. OF GRADIENT COMPONENT 0.00030 R.M.S. OF DISPLACEMENT  
COMPONENTS 0.00120

THRESHOLD ON ENERGY CHANGE 0.100E-06 EXTRAPOLATING POLYNOMIAL  
ORDER 2

MAXIMUM ALLOWED NUMBER OF STEPS -1 SORTING OF ENERGY POINTS:  
NO ANALYTICAL GRADIENT HESSIAN UPDATING BFGS  
STEP SIZE NUMERICAL GRADIENT 0.00100

INITIAL HESSIAN MATRIX: SCHLEGEL MODEL 2

\*\*\*\*\*

GCALCO - MAX INDICES DIRECT LATTICE VECTOR 14 14 14  
NO.OF VECTORS CREATED 6999 STARS 105 RMAX 73.41233 BOHR  
GEOMETRY FOR WAVE FUNCTION - DIMENSIONALITY OF THE SYSTEM 3  
(NON PERIODIC DIRECTION: LATTICE PARAMETER FORMALLY SET TO 500)

\*\*\*\*\*

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083  
ANGSTROM

PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME= 34.975859 - DENSITY 2.657  
g/cm<sup>3</sup>

A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
3.67080343	3.67080343	3.67080343	60.000000	60.000000	60.000000

\*\*\*\*\*

ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT 2 - ATOMS IN THE UNIT CELL: 2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C
------	-----	-----	-----

\*\*\*\*\*

1 T 12 MG 0.000000000000E+00 0.000000000000E+000.000000000000E+00  
2 T 16 S 5.000000000000E-01 5.000000000000E-015.000000000000E-01

TRANSFORMATION MATRIX PRIMITIVE-CRYSTALLOGRAPHIC CELL  
-1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000

\*\*\*\*\*

CRYSTALLOGRAPHIC CELL (VOLUME= 139.90343611)

A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
5.19130000	5.19130000	5.19130000	90.000000	90.000000	90.000000

COORDINATES IN THE CRYSTALLOGRAPHIC CELL

ATOM	X/A	Y/B	Z/C
------	-----	-----	-----

\*\*\*\*\*

1 T 12 MG 0.000000000000E+00 0.000000000000E+000.000000000000E+00  
2 T 16 S 5.000000000000E-01 5.000000000000E-015.000000000000E-01

T = ATOM BELONGING TO THE ASYMMETRIC UNIT

\*\*\*\* 48 SYMMOPS - TRANSLATORS IN FRACTIONAL UNITS

\*\*\*\* MATRICES AND TRANSLATORS IN THE CRYSTALLOGRAPHIC REFERENCE  
FRAME

V INV	ROTATION MATRICES						TRANSLATORS					
-------	-------------------	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--

1	1	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
2	2	0.00	1.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
3	3	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
4	4	0.00	-0.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	6	0.00	-0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
6	5	0.00	1.00	-0.00	0.00	-0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	8	1.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
8	7	1.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
9	10	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	9	0.00	-0.00	1.00	0.00	1.00	-0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
11	12	0.00	1.00	-0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00

---

```

12 11 -1.00 -1.00 -1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00
13 13 0.00 -1.00 0.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
14 14 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 -1.00 0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00
15 16 0.00 0.00 -1.00 1.00 1.00 1.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 0.00
16 15 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
17 17 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 0.00
18 18 0.00 0.00 -1.00 0.00 -1.00 0.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
19 21 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -0.00 -0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00
20 22 1.00 1.00 1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 0.00
21 19 0.00 -1.00 0.00 1.00 1.00 1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
22 20 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 -1.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00
23 23 1.00 1.00 1.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
24 24 -1.00 -0.00 -0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
25 25 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
26 26 0.00 -1.00 0.00 -1.00 -0.00 -0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00
27 27 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 0.00
28 28 0.00 0.00 -1.00 1.00 1.00 1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
29 30 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 0.00
30 29 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
31 32 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 -1.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00
32 31 -1.00 -0.00 -0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00 0.00
33 34 1.00 1.00 1.00 0.00 -1.00 0.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
34 33 0.00 0.00 -1.00 0.00 -1.00 0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00
35 36 0.00 -1.00 0.00 1.00 1.00 1.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
36 35 1.00 1.00 1.00 -1.00 -0.00 -0.00 0.00 0.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
37 37 0.00 1.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00
38 38 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 -0.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
39 40 0.00 -0.00 1.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
40 39 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 -0.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
41 41 1.00 0.00 0.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
42 42 0.00 -0.00 1.00 0.00 1.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
43 45 0.00 -0.00 1.00 1.00 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
44 46 -1.00 -1.00 -1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 0.00 0.00
45 43 0.00 1.00 -0.00 -1.00 -1.00 -1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
46 44 0.00 1.00 -0.00 0.00 -0.00 1.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 0.00 0.00
47 47 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00
48 48 1.00 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00

```

DIRECT LATTICE VECTORS CARTESIAN COMPONENTS (ANGSTROM)

```

X           Y           Z
0.000000000000E+00 0.259565000000E+01 0.259565000000E+01
0.259565000000E+01 0.000000000000E+00 0.259565000000E+01
0.259565000000E+01 0.259565000000E+01 0.000000000000E+00

```

CARTESIAN COORDINATES - PRIMITIVE CELL

```

*****
*   ATOM      X(ANGSTROM)    Y(ANGSTROM)    Z(ANGSTROM)
*****
1  12 MG    0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00
2  16 S     2.595650000000E+00 2.595650000000E+00 2.595650000000E+00
*****

```

---

LOCAL ATOMIC FUNCTIONS BASIS SET

\*\*\*\*\*

ATOM X(AU) Y(AU) Z(AU) N. TYPE EXPONENT S COEF P COEF D/F/G  
COEF

\*\*\*\*\*

1 MG 0.000 0.000 0.000

1 S

6.837E+04 2.226E-04 0.000E+00 0.000E+00  
9.661E+03 1.901E-03 0.000E+00 0.000E+00  
2.041E+03 1.104E-02 0.000E+00 0.000E+00  
5.296E+02 5.005E-02 0.000E+00 0.000E+00  
1.592E+02 1.690E-01 0.000E+00 0.000E+00  
5.471E+01 3.669E-01 0.000E+00 0.000E+00  
2.124E+01 4.008E-01 0.000E+00 0.000E+00  
8.791E+00 1.487E-01 0.000E+00 0.000E+00

2- 5 SP

1.437E+02-6.710E-03 8.070E-03 0.000E+00  
3.127E+01-7.927E-02 6.401E-02 0.000E+00  
9.661E+00-8.088E-02 2.092E-01 0.000E+00  
3.726E+00 2.947E-01 3.460E-01 0.000E+00  
1.598E+00 5.714E-01 3.731E-01 0.000E+00

6- 9 SP

6.880E-01 1.000E+00 1.000E+00 0.000E+00

10- 13 SP

2.930E-01 1.000E+00 1.000E+00 0.000E+00

14- 18 D

4.397E-01 0.000E+00 0.000E+00 1.000E+00

2 S 4.905 4.905 4.905

19 S

1.092E+05 2.520E-04 0.000E+00 0.000E+00  
1.624E+04 1.993E-03 0.000E+00 0.000E+00  
3.573E+03 1.112E-02 0.000E+00 0.000E+00  
9.432E+02 4.989E-02 0.000E+00 0.000E+00  
2.873E+02 1.661E-01 0.000E+00 0.000E+00  
9.991E+01 3.627E-01 0.000E+00 0.000E+00  
3.860E+01 4.109E-01 0.000E+00 0.000E+00  
1.553E+01 1.458E-01 0.000E+00 0.000E+00

20- 23 SP

2.812E+02-5.778E-03 8.143E-03 0.000E+00  
6.711E+01-6.659E-02 5.656E-02 0.000E+00  
2.179E+01-1.204E-01 2.040E-01 0.000E+00  
8.210E+00 2.741E-01 3.973E-01 0.000E+00  
3.418E+00 6.464E-01 3.946E-01 0.000E+00  
1.545E+00 2.926E-01 1.544E-01 0.000E+00

24- 27 SP

4.375E+00-1.750E-01-6.134E-02 0.000E+00  
1.810E+00-5.939E-01 1.272E-01 0.000E+00  
6.834E-01 8.299E-01 1.222E+00 0.000E+00

28- 31 SP

```

                2.811E-01 1.000E+00 1.000E+00 0.000E+00
32- 35 SP
                1.056E-01 1.000E+00 1.000E+00 0.000E+00
36- 40 D
                3.810E-01 0.000E+00 0.000E+00 1.000E+00
INFORMATION **** SET_MPP **** PCRYSTAL CALCULATION
INFORMATION **** READM2 **** NEW DEFAULT: FOCK/KS MATRIX MIXING
SET TO 30 %
INFORMATION **** READM2 **** NEW DEFAULT: FULL DIRECT SCF MODE
INFORMATION **** READM2 **** NEW DEFAULT: COULOMB BIPOLAR BUFFER
SET TO 32 Mb
INFORMATION **** READM2 **** NEW DEFAULT: EXCHANGE BIPOLAR
BUFFER SET TO 32 Mb
*****
NEW DEFAULT: DFT INTEGRATION GRID INCREASED TO XLGRID
NEW DEFAULT: DIIS ACCELERATOR ACTIVE
USE KEYWORD NODIIS TO TURN IT OFF
*****
INFORMATION **** TOLDEE **** SCF TOL ON TOTAL ENERGY SET TO      7
INFORMATION **** PPAN **** MULLIKEN POPULATION ANALYSIS AT THE
END OF SCF
*****
N. OF ATOMS PER CELL      2 COULOMB OVERLAP TOL      (T1) 10** -6
NUMBER OF SHELLS          11 COULOMB PENETRATION TOL  (T2) 10** -6
NUMBER OF AO              40 EXCHANGE OVERLAP TOL    (T3) 10**  20
N. OF ELECTRONS PER CELL  28 EXCHANGE PSEUDO OVP (F(G)) (T4) 10**  20
CORE ELECTRONS PER CELL  20 EXCHANGE PSEUDO OVP (P(G)) (T5) 10**  20
N. OF SYMMETRY OPERATORS  48 POLE ORDER IN MONO ZONE      4
*****
TYPE OF CALCULATION : RESTRICTED CLOSED SHELL
KOHN-SHAM HAMILTONIAN
(EXCHANGE)[CORRELATION] FUNCTIONAL:(WU-COHEN GGA)[PERDEW-WANG
GGA]
CAPPA:IS1 12;IS2 12;IS3 12; K PTS MONK NET 72; SYMMOPS:K SPACE 48;G
SPACE 48
*****
MAX NUMBER OF SCF CYCLES  50 CONVERGENCE ON DELTAP    10**-17
WEIGHT OF F(I) IN F(I+1) 30% CONVERGENCE ON ENERGY  10**- 7
SHRINK. FACT.(MONKH.) 12 12 12 NUMBER OF K POINTS IN THE IBZ 72
SHRINKING FACTOR(GILAT NET) 12 NUMBER OF K POINTS(GILAT NET) 72
*****
*** K POINTS COORDINATES (OBLIQUE COORDINATES IN UNITS OF IS = 12)
1-R( 0 0 0) 2-C( 1 0 0) 3-C( 2 0 0) 4-C( 3 0 0)
5-C( 4 0 0) 6-C( 5 0 0) 7-R( 6 0 0) 8-C( 1 1 0)
9-C( 2 1 0) 10-C( 3 1 0) 11-C( 4 1 0) 12-C( 5 1 0)
13-C( 6 1 0) 14-C( 7 1 0) 15-C( 8 1 0) 16-C( 9 1 0)
17-C(10 1 0) 18-C(11 1 0) 19-C( 2 2 0) 20-C( 3 2 0)
21-C( 4 2 0) 22-C( 5 2 0) 23-C( 6 2 0) 24-C( 7 2 0)
25-C( 8 2 0) 26-C( 9 2 0) 27-C(10 2 0) 28-C( 3 3 0)

```

29-C( 4 3 0) 30-C( 5 3 0) 31-C( 6 3 0) 32-C( 7 3 0)  
 33-C( 8 3 0) 34-C( 9 3 0) 35-C( 4 4 0) 36-C( 5 4 0)  
 37-C( 6 4 0) 38-C( 7 4 0) 39-C( 8 4 0) 40-C( 5 5 0)  
 41-C( 6 5 0) 42-C( 7 5 0) 43-R( 6 6 0) 44-C( 3 2 1)  
 45-C( 4 2 1) 46-C( 5 2 1) 47-C( 6 2 1) 48-C( 7 2 1)  
 49-C( 4 3 1) 50-C( 5 3 1) 51-C( 6 3 1) 52-C( 7 3 1)  
 53-C( 8 3 1) 54-C( 9 3 1) 55-C( 10 3 1) 56-C( 5 4 1)  
 57-C( 6 4 1) 58-C( 7 4 1) 59-C( 8 4 1) 60-C( 9 4 1)  
 61-C( 6 5 1) 62-C( 7 5 1) 63-C( 8 5 1) 64-C( 7 6 1)  
 65-C( 6 4 2) 66-C( 7 4 2) 67-C( 8 4 2) 68-C( 7 5 2)  
 69-C( 8 5 2) 70-C( 9 5 2) 71-C( 8 6 2) 72-C( 9 6 3)

DIRECT LATTICE VECTORS COMPON. (A.U.)    RECIP. LATTICE VECTORS  
 COMPON. (A.U.)

X	Y	Z	X	Y	Z
0.0000000	4.9050676	4.9050676	-0.6404790	0.6404790	0.6404790
4.9050676	0.0000000	4.9050676	0.6404790	-0.6404790	0.6404790
4.9050676	4.9050676	0.0000000	0.6404790	0.6404790	-0.6404790

DISK SPACE FOR EIGENVECTORS (FTN 10)    225600 REALS

SYMMETRY ADAPTION OF THE BLOCH FUNCTIONS ENABLED

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT gordsh1    TELAPSE    0.11 TCPU    0.01

MATRIX SIZE: P(G) 21348, F(G) 10970, P(G) IRR 1563, F(G) IRR 1563

MAX G-VECTOR INDEX FOR 1- AND 2-ELECTRON INTEGRALS 133

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT INPUT    TELAPSE    0.11 TCPU    0.01

MATRIX SIZE: P(G) 21348, F(G) 10970, P(G) IRR 1563, F(G) IRR 1563

MAX G-VECTOR INDEX FOR 1- AND 2-ELECTRON INTEGRALS 133

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT INPUT    TELAPSE    0.11 TCPU    0.01

NEIGHBORS OF THE NON-EQUIVALENT ATOMS

N = NUMBER OF NEIGHBORS AT DISTANCE R

ATOM N    R/ANG    R/AU    NEIGHBORS (ATOM LABELS AND CELL INDICES)

1 MG 6	2.5957	4.9051	2 S -1 0 0	2 S 0-1 0	2 S 0 0-1	
			2 S -1-1 0	2 S -1 0-1	2 S 0-1-1	
1 MG 12	3.6708	6.9368	1 MG -1 0 0	1 MG 1 0 0	1 MG -1 0 1	
			1 MG 1 0-1	1 MG -1 1 0	1 MG 1-1 0	
			1 MG 0-1 0	1 MG 0 1 0	1 MG 0-1 1	
			1 MG 0 1-1	1 MG 0 0-1	1 MG 0 0 1	
1 MG 8	4.4958	8.4958	2 S 0 0 0	2 S -1-1 1	2 S -1 1-1	
			2 S 1-1-1	2 S -2 0 0	2 S 0-2 0	
			2 S 0 0-2	2 S -1-1-1		
1 MG 6	5.1913	9.8101	1 MG -1-1 1	1 MG 1 1-1	1 MG -1 1-1	
			1 MG 1-1 1	1 MG -1 1 1	1 MG 1-1-1	
1 MG 24	5.8040	10.9681	2 S 1 0-1	2 S -1 0 1	2 S 1-1 0	
			2 S -1 1 0	2 S 0 1-1	2 S 0-1 1	
			2 S -2 0 1	2 S -2 1 0	2 S 1 0-2	
			2 S 1-2 0	2 S 0-2 1	2 S 0 1-2	
			2 S -2-1 1	2 S -2 1-1	2 S -1-2 1	
			2 S -1 1-2	2 S 1-1-2	2 S 1-2-1	
			2 S -2-1 0	2 S -2 0-1	2 S -1-2 0	
			2 S -2-1 0	2 S -2 0-1	2 S -1-2 0	
			2 S -1 0-2	2 S 0-2-1	2 S 0-1-2	

```

1 MG 24 6.3580 12.0149 1 MG -2 0 1 1 MG 2 0-1 1 MG -2 1 0
1 MG 2-1 0 1 MG -2 1 1 1 MG 2-1-1
1 MG -1-1 0 1 MG 1 1 0 1 MG -1-1 2
1 MG 1 1-2 1 MG -1 0-1 1 MG 1 0 1
1 MG -1 0 2 1 MG 1 0-2 1 MG -1 2-1
1 MG 1-2 1 1 MG -1 2 0 1 MG 1-2 0
1 MG 0-2 1 1 MG 0 2-1 1 MG 0-1-1
1 MG 0 1 1 1 MG 0-1 2 1 MG 0 1-2
2 S 6 2.5957 4.9051 1 MG 1 0 0 1 MG 0 1 0 1 MG 0 0 1
1 MG 1 1 0 1 MG 1 0 1 1 MG 0 1 1
2 S 12 3.6708 6.9368 2 S -1 0 0 2 S 1 0 0 2 S -1 0 1
2 S 1 0-1 2 S -1 1 0 2 S 1-1 0
2 S 0-1 0 2 S 0 1 0 2 S 0-1 1
2 S 0 1-1 2 S 0 0-1 2 S 0 0 1
2 S 8 4.4958 8.4958 1 MG 0 0 0 1 MG 1 1-1 1 MG 1-1 1
1 MG -1 1 1 1 MG 2 0 0 1 MG 0 2 0
1 MG 0 0 2 1 MG 1 1 1
2 S 6 5.1913 9.8101 2 S -1-1 1 2 S 1 1-1 2 S -1 1-1
2 S 1-1 1 2 S -1 1 1 2 S 1-1-1
2 S 24 5.8040 10.9681 1 MG -1 0 1 1 MG 1 0-1 1 MG -1 1 0
1 MG 1-1 0 1 MG 0-1 1 1 MG 0 1-1
1 MG 2 0-1 1 MG 2-1 0 1 MG -1 0 2
1 MG -1 2 0 1 MG 0 2-1 1 MG 0-1 2
1 MG 2 1-1 1 MG 2-1 1 1 MG 1 2-1
1 MG 1-1 2 1 MG -1 1 2 1 MG -1 2 1
1 MG 2 1 0 1 MG 2 0 1 1 MG 1 2 0
1 MG 1 0 2 1 MG 0 2 1 1 MG 0 1 2
2 S 24 6.3580 12.0149 2 S -2 0 1 2 S 2 0-1 2 S -2 1 0
2 S 2-1 0 2 S -2 1 1 2 S 2-1-1
2 S -1-1 0 2 S 1 1 0 2 S -1-1 2
2 S 1 1-2 2 S -1 0-1 2 S 1 0 1
2 S -1 0 2 2 S 1 0-2 2 S -1 2-1
2 S 1-2 1 2 S -1 2 0 2 S 1-2 0
2 S 0-2 1 2 S 0 2-1 2 S 0-1-1
2 S 0 1 1 2 S 0-1 2 2 S 0 1-2

```

SYMMETRY ALLOWED ELASTIC DISTORTION 1

```

0.5773503 0.0000000 0.0000000
0.0000000 0.5773503 0.0000000
0.0000000 0.0000000 0.5773503

```

THERE ARE NO SYMMETRY ALLOWED DIRECTIONS

WARNING \*\*\*\* INT\_SCREEN \*\*\*\* CELL PARAMETERS OPTIMIZATION ONLY

```

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SYMM TELAPSE 0.15 TCPU 0.03
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT INT_SCREEN TELAPSE 0.17 TCPU 0.03

```

\*\*\*\*\*

\* OPTIMIZATION STARTS \*

\*\*\*\*\*

RECLASIFICACION OF INDICES FOR INTEGRAL CALC ACCORDING TO DIFFERENT CRITERIA:

```

FIXDELTE          FIXDELTX          FIXDELTN

```

```

0.10000000E-01      0.80000000      10
DEFAULT MAX NUM OF POINTS 100
*****
*****
CELL OPTIMIZATION - POINT 1
INFORMATION **** EXCBUF **** EXCH. BIPO BUFFER: WORDS USED =      0
DFT PARAMETERS
  ATOM  ELECTRONS NET CHARGE R(ANGSTROM)
  1 12 MG  12.0000  0.0000  1.60000000
  2 16 S  16.0000  0.0000  1.04000000
SIZE OF GRID= 1459
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MAKE_GRID2 TELAPSE 0.37 TCPU 0.23
BECKE WEIGHT FUNCTION
RADSAFE = 2.00
TOLERANCES - DENSITY:10**- 6; POTENTIAL:10**- 9; GRID WGT:10**-14
RADIAL INTEGRATION - INTERVALS (POINTS,UPPER LIMIT): 1( 75, 4.0*R)
ANGULAR INTEGRATION - INTERVALS (ACCURACY LEVEL [N. POINTS] UPPER
LIMIT):
1( 4[ 86] 0.2) 2( 8[ 194] 0.5) 3( 12[ 350] 0.9) 4( 16[ 974] 3.5)
5( 12[ 350]9999.0)
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT INT_CALC TELAPSE 0.39 TCPU 0.25
*****
MgS BULK
CRYSTAL - SCF - TYPE OF CALCULATION : RESTRICTED CLOSED SHELL
*****
CAPPA:IS1 12;IS2 12;IS3 12; K PTS MONK NET 72; SYMMOPS:K SPACE 48;G
SPACE 48
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SDIK TELAPSE 0.44 TCPU 0.26
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
  ATOMIC WAVEFUNCTION(S)
  ZNUC SCFIT TOTAL HF ENERGY KINETIC ENERGY VIRIAL THEOREM
ACCURACY
12.0 10 -1.991212769E+02 2.011763925E+02 -1.989784509E+00 2.1E-06
NUCLEAR CHARGE 16.0 SYMMETRY SPECIES S P
N. ELECTRONS 16.0 NUMBER OF PRIMITIVE GTOS 19 11
  NUMBER OF CONTRACTED GTOS 5 4
  NUMBER OF CLOSED SHELLS 3 1
  OPEN SHELL OCCUPATION 0 4
  ZNUC SCFIT TOTAL HF ENERGY KINETIC ENERGY VIRIAL THEOREM
ACCURACY
16.0 10 -3.974920699E+02 3.974791712E+02 -2.000032451E+00 3.6E-06
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000
TOTAL ATOMIC CHARGES:
12.00000000 16.00000000
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 0.45 TCPU 0.27
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 0.70 TCPU 0.49
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 0.73 TCPU 0.50

```

NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000106823  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 0.80 TCPU 0.58  
 CYC 0 ETOT(AU) -5.972210685039E+02 DETOT -5.97E+02 tst 0.00E+00 PX 1.00E+00  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 0.81 TCPU 0.59  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 0.88 TCPU 0.63  
 INSULATING STATE  
 TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -2.1612984E-01 AU  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -4.5336572E-03 AU  
 DIRECT ENERGY BAND GAP: 5.7578 eV  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 0.94 TCPU 0.69  
 CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
 TOTAL ATOMIC CHARGES:  
 10.1591103 17.8408897  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 0.95 TCPU 0.70  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 1.20 TCPU 0.95  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 1.21 TCPU 0.96  
 NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000159828  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 1.51 TCPU 1.26  
 CYC 1 ETOT(AU) -5.976906968728E+02 DETOT -4.70E-01 tst 0.00E+00 PX 1.00E+00  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 1.52 TCPU 1.27  
 DIIS TEST: 0.47552E+00 AT SCF CYCLE 1 - MIX 30 %  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 1.54 TCPU 1.29  
 INSULATING STATE  
 TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -8.8790405E-02 AU  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG 8.4316576E-03 AU  
 INDIRECT ENERGY BAND GAP: 2.6455 eV  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG 3.7318930E-02 AU  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 1.61 TCPU 1.36  
 CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
 TOTAL ATOMIC CHARGES:  
 10.3534974 17.6465026  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 1.62 TCPU 1.36  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 1.86 TCPU 1.61  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 1.87 TCPU 1.62  
 NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000220843  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 2.18 TCPU 1.92  
 CYC 2 ETOT(AU) -5.977789941732E+02 DETOT -8.83E-02 tst 1.63E-02 PX 4.07E-01  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 2.18 TCPU 1.93  
 DIIS TEST: 0.90816E-01 AT SCF CYCLE 2 - DIIS ACTIVE - HISTORY: 2 CYCLES  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 2.20 TCPU 1.95  
 INSULATING STATE  
 TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.6055005E-01 AU  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.0428833E-02 AU  
 INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.5408 eV  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -1.9838597E-02 AU  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 2.27 TCPU 2.02  
 CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
 TOTAL ATOMIC CHARGES:  
 10.3089584 17.6910416

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 2.28 TCPU 2.03  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 2.53 TCPU 2.27  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 2.53 TCPU 2.28  
NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000198323  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 2.83 TCPU 2.58  
CYC 3 ETOT(AU) -5.978011540069E+02 DETOT -2.22E-02 tst 1.52E-03 PX 1.45E-01  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 2.84 TCPU 2.59  
DIIS TEST: 0.34230E-03 AT SCF CYCLE 3 - DIIS ACTIVE - HISTORY: 3 CYCLES  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 2.86 TCPU 2.61  
INSULATING STATE  
TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.5793901E-01 AU  
BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.0054162E-02 AU  
INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.4799 eV  
BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -1.8618785E-02 AU  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 2.93 TCPU 2.68  
CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
TOTAL ATOMIC CHARGES:  
10.3103413 17.6896587  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 2.94 TCPU 2.68  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 3.18 TCPU 2.93  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 3.19 TCPU 2.94  
NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000200613  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 3.49 TCPU 3.24  
CYC 4 ETOT(AU) -5.978012356670E+02 DETOT -8.17E-05 tst 9.29E-06 PX 1.33E-02  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 3.50 TCPU 3.25  
DIIS TEST: 0.55753E-04 AT SCF CYCLE 4 - DIIS ACTIVE - HISTORY: 4 CYCLES  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 3.52 TCPU 3.27  
INSULATING STATE  
TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.5946646E-01 AU  
BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.0821580E-02 AU  
INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.5006 eV  
BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -1.9783771E-02 AU  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 3.59 TCPU 3.33  
CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
TOTAL ATOMIC CHARGES:  
10.3091851 17.6908149  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 3.60 TCPU 3.34  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 3.84 TCPU 3.59  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 3.85 TCPU 3.60  
NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000200212  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 4.15 TCPU 3.89  
CYC 5 ETOT(AU) -5.978012489841E+02 DETOT -1.33E-05 tst 6.10E-07 PX 2.76E-03  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 4.16 TCPU 3.90  
DIIS TEST: 0.99525E-06 AT SCF CYCLE 5 - DIIS ACTIVE - HISTORY: 5 CYCLES  
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 4.18 TCPU 3.92  
INSULATING STATE  
TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.5977407E-01 AU  
BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.1007721E-02 AU  
INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.5039 eV

BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -2.0049634E-02 AU  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 4.25 TCPU 3.99  
 CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
 TOTAL ATOMIC CHARGES:  
 10.3089808 17.6910192  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 4.25 TCPU 4.00  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 4.50 TCPU 4.24  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 4.51 TCPU 4.25  
 NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000200157  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 4.81 TCPU 4.55  
 CYC 6 ETOT(AU) -5.978012492679E+02 DETOT -2.84E-07 tst 1.60E-08 PX 4.34E-04  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 4.82 TCPU 4.56  
 DIIS TEST: 0.19381E-08 AT SCF CYCLE 6 - DIIS ACTIVE - HISTORY: 6 CYCLES  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 4.84 TCPU 4.58  
 INSULATING STATE  
 TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.5979020E-01 AU  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.1018391E-02 AU  
 INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.5041 eV  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -2.0062791E-02 AU  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 4.84 TCPU 4.58  
 INSULATING STATE  
 TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.5979020E-01 AU  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.1018391E-02 AU  
 INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.5041 eV  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -2.0062791E-02 AU  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 4.91 TCPU 4.65  
 CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
 TOTAL ATOMIC CHARGES:  
 10.3089735 17.6910265  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 4.91 TCPU 4.66  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 5.16 TCPU 4.90  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 5.17 TCPU 4.91  
 NUMERICALLY INTEGRATED DENSITY 28.0000200154  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFT TELAPSE 5.47 TCPU 5.21  
 CYC 7 ETOT(AU) -5.978012492681E+02 DETOT -1.63E-10 tst 3.40E-11 PX 2.49E-05  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT DIIS TELAPSE 5.48 TCPU 5.22  
 DIIS TEST: 0.38520E-11 AT SCF CYCLE 7 - DIIS ACTIVE - HISTORY: 7 CYCLES  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FDIK TELAPSE 5.50 TCPU 5.24  
 INSULATING STATE  
 TOP OF VALENCE BANDS - BAND 14; K 1; EIG -1.5978971E-01 AU  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 43; EIG -3.1018107E-02 AU  
 INDIRECT ENERGY BAND GAP: 3.5041 eV  
 BOTTOM OF VIRTUAL BANDS - BAND 15; K 1; EIG -2.0062365E-02 AU  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT PDIG TELAPSE 5.57 TCPU 5.31  
 CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000  
 TOTAL ATOMIC CHARGES:  
 10.3089737 17.6910263  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MOQGAD TELAPSE 5.57 TCPU 5.32  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELLXN TELAPSE 5.82 TCPU 5.56

```

+++ ENERGIES IN A.U. +++
::: EXT EL-POLE -5.2677344318213E+02
::: EXT EL-SPHEROPOLE 5.7094823522786E+00
::: BIELET ZONE E-E 6.9230327331530E+02
::: TOTAL E-E 1.7123931248545E+02
::: TOTAL E-N + N-E -1.2090164791934E+03
::: TOTAL N-N -1.1479975598576E+02
::: KINETIC ENERGY 5.9646953891604E+02
::: PSEUDO TOTAL ENERGY -5.5610738377772E+02
::: VIRIAL COEFFICIENT 1.0350190554258E+00
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMO3 TELAPSE 5.83 TCPU 5.57
CYC 8 ETOT(AU) -5.978012492681E+02 DETOT -4.85E-11 tst 7.85E-14 PX 2.49E-05
== SCF ENDED - CONVERGENCE ON ENERGY E(AU) -5.978012492681E+02
CYCLES 8
ENERGY EXPRESSION=HARTREE+FOCK EXCH*0.00000+(WCGGA
EXCH)*1.00000+PWGGA CORR
TOTAL ENERGY(DFT)(AU)( 8) -5.978012492681E+02 DE-4.9E-11 tester 7.9E-14
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT EDFT TELAPSE 6.13 TCPU 5.87
*****
* FORCE CALCULATION *
*****
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT NUMDFG TELAPSE 9.73 TCPU 9.47
INFORMATION **** EXCPOG **** EXCH. BIPO BUFFER LENGTH (WORDS) = 0
INFORMATION **** GENPOG **** BIPO BUFFER LENGTH (WORDS) = 66400
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHELXG TELAPSE 11.15 TCPU 10.89
CARTESIAN FORCES IN HARTREE/BOHR (ANALYTICAL)
ATOM X Y Z
1 12 -3.592644326588E-15 -3.592644326588E-15 -3.614048512884E-15
2 16 3.592644326588E-15 3.594957291223E-15 3.620987406787E-15
RESULTANT FORCE 0.0000000000E+00 2.312964634636E-18 6.938893903907E-18
ATOMIC PART
THERE ARE NO SYMMETRY ALLOWED DIRECTIONS
CELL PART
GRADIENT WITH RESPECT TO THE CELL PARAMETER IN HARTREE/BOHR
ORDER: -D/DA1X, -D/DA1Y, -D/DA1Z
-D/DA2X, -D/DA2Y, -D/DA2Z
-D/DA3X, -D/DA3Y, -D/DA3Z
0.839889279813E-04 -0.839889279796E-04 -0.839889279782E-04
-0.839889279818E-04 0.839889279787E-04 -0.839889279787E-04
-0.839889279800E-04 -0.839889279809E-04 0.839889279791E-04
STRESS TENSOR, IN HARTREE/BOHR^3:
ORDER: 11 12 13
21 22 23
31 32 33
0.349085682521E-05 -0.276867313656E-16 0.922883389658E-17
0.461443991587E-16 0.349085682518E-05 0.184576677932E-16
-0.922883389658E-17 -0.184578974690E-16 0.349085682511E-05
2 16 3.592644326588E-15 3.594957291223E-15 3.620987406787E-15
RESULTANT FORCE 0.0000000000E+00 2.312964634636E-18 6.938893903907E-18

```

ATOMIC PART  
 THERE ARE NO SYMMETRY ALLOWED DIRECTIONS  
 CELL PART  
 GRADIENT WITH RESPECT TO THE CELL PARAMETER IN HARTREE/BOHR  
 ORDER: -D/DA1X, -D/DA1Y, -D/DA1Z  
         -D/DA2X, -D/DA2Y, -D/DA2Z  
         -D/DA3X, -D/DA3Y, -D/DA3Z  
 0.839889279813E-04 -0.839889279796E-04 -0.839889279782E-04  
 -0.839889279818E-04 0.839889279787E-04 -0.839889279787E-04  
 -0.839889279800E-04 -0.839889279809E-04 0.839889279791E-04  
 STRESS TENSOR, IN HARTREE/BOHR^3:  
 ORDER: 11 12 13  
         21 22 23  
         31 32 33  
 0.349085682521E-05 -0.276867313656E-16 0.922883389658E-17  
 0.461443991587E-16 0.349085682518E-05 0.184576677932E-16  
 -0.922883389658E-17 -0.184578974690E-16 0.349085682511E-05  
 PRESSURE FROM THE STRESS TENSOR,  
 IN HARTREE/BOHR^3: -0.34909E-05  
 PRESSURE IN GIGAPASCAL: -0.1027E+00  
 CONVERSION FACTOR: 1 HARTREE/BOHR^3= 29421 GIGAPASCAL  
 WHEN USING VALUES FOR BOHR RADIUS AND HARTREE  
 FROM IUPAC WEBSITE, APRIL 2009  
 ENTHALPY: -5.9780207321085E+02  
 SYMMETRY ALLOWED FORCES (ANALYTICAL) (DIRECTION, FORCE)  
     1 -1.4271107E-03  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTOTGRA\_C TELAPSE 11.35 TCPU 11.09  
 INFORMATION \*\*\*\* optc001 \*\*\*\* GEOMETRY OUTPUT FILE  
 CLASSICAL MODEL (SCHLEGEL) USED AS INITIAL HESSIAN MATRIX  
 REFERENCE GEOMETRY DEFINED  
 MAX GRADIENT 0.001427 THRESHOLD 0.000450 CONVERGED NO  
 RMS GRADIENT 0.001427 THRESHOLD 0.000300 CONVERGED NO  
 GRADIENT NORM 0.001427 GRADIENT THRESHOLD 0.500000  
 EIGENVALUES OF THE ESTIMATED HESSIAN 2.517  
 INITIAL TRUST RADIUS 0.5000000000E+00  
 PREDICTED ENERGY CHANGE -0.405E-06  
 INITIAL DISPLACEMENTS  
 -0.000567  
 TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTOPTI TELAPSE 11.37 TCPU 11.10  
  
 OPT  
 OPTOPTOPTOPTOPTOPT  
  
 - INFORMATION ON SCF MOVED TO SCFOUT.LOG  
 GEOMETRY OPTIMIZATION INFORMATION STORED IN OPTINFO.DAT  
  
 OPT  
 OPTOPTOPTOPTOPTOPT  
 \*\*\*\*\*  
 CELL OPTIMIZATION - POINT 2

```

*****
LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083
ANGSTROM
PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME= 34.941517 - DENSITY 2.659
g/cm^3
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
 3.66960160  3.66960160  3.66960160  60.000000  60.000000  60.000000
*****
ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT  2 - ATOMS IN THE UNIT CELL:  2
  ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00  0.000000000000E+00  0.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01
TRANSFORMATION MATRIX PRIMITIVE-CRYSTALLOGRAPHIC CELL
-1.0000  1.0000  1.0000  1.0000 -1.0000  1.0000  1.0000  1.0000 -1.0000
*****
CRYSTALLOGRAPHIC CELL (VOLUME= 139.76606600)
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
 5.18960034  5.18960034  5.18960034  90.000000  90.000000  90.000000
COORDINATES IN THE CRYSTALLOGRAPHIC CELL
  ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00  0.000000000000E+00  0.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01
T = ATOM BELONGING TO THE ASYMMETRIC UNIT
TOTAL ENERGY(DFT)(AU)( 3) -5.9780124963806E+02  DE (AU) -3.700E-07
UPDATED TRUST RADIUS  0.100E+01
SYMMETRY ALLOWED FORCES (COORDINATE, FORCE)
  1 -3.4496448E-04
GRADIENT NORM  0.000345 GRADIENT THRESHOLD  0.500000
EIGENVALUES OF THE ESTIMATED HESSIAN  1.908
PREDICTED ENERGY CHANGE  -0.312E-07
MAX GRADIENT  0.000345 THRESHOLD  0.000450 CONVERGED YES
RMS GRADIENT  0.000345 THRESHOLD  0.000300 CONVERGED NO
MAX DISPLAC.  0.000181 THRESHOLD  0.001800 CONVERGED YES
RMS DISPLAC.  0.000181 THRESHOLD  0.001200 CONVERGED YES
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT OPTI  TELAPSE  19.31 TCPU  19.00
*****

```

```

CELL OPTIMIZATION - POINT  3
*****
LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083
ANGSTROM
PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME= 34.930577 - DENSITY 2.660
g/cm^3
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
 3.66921860  3.66921860  3.66921860  60.000000  60.000000  60.000000
*****
ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT  2 - ATOMS IN THE UNIT CELL:  2
  ATOM      X/A      Y/B      Z/C

```

```

*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00 0.000000000000E+000.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 5.000000000000E-015.000000000000E-01
TRANSFORMATION MATRIX PRIMITIVE-CRYSTALLOGRAPHIC CELL
-1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000
*****
CRYSTALLOGRAPHIC CELL (VOLUME= 139.72230867)
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
 5.18905871 5.18905871 5.18905871 90.000000 90.000000 90.000000
COORDINATES IN THE CRYSTALLOGRAPHIC CELL
ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00 0.000000000000E+000.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 5.000000000000E-015.000000000000E-01
T = ATOM BELONGING TO THE ASYMMETRIC UNIT
TOTAL ENERGY(DFT)(AU)( 3) -5.9780124963044E+02  DE (AU)  7.618E-09
TOTAL ENERGY(DFT)(AU)( 3) -5.9780124963044E+02  DE (AU)  7.618E-09
UPDATED TRUST RADIUS  0.452E-04
SYMMETRY ALLOWED FORCES (COORDINATE, FORCE)  1 3.7372507E-05
GRADIENT NORM  0.000037 GRADIENT THRESHOLD  0.500000
EIGENVALUES OF THE ESTIMATED HESSIAN  2.115
PREDICTED ENERGY CHANGE  -0.330E-09
MAX GRADIENT  0.000037 THRESHOLD  0.000450 CONVERGED YES
RMS GRADIENT  0.000037 THRESHOLD  0.000300 CONVERGED YES
MAX DISPLAC.  0.000018 THRESHOLD  0.001800 CONVERGED YES
RMS DISPLAC.  0.000018 THRESHOLD  0.001200 CONVERGED YES
CONVERGENCE TESTS SATISFIED AFTER  3 ENERGY AND GRADIENT
CALCULATIONS
+++++
FINALRUN OPTION: RE-STARTING OPTIMIZATION
+++++
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT OPTI  TELAPSE  27.24 TCPU  26.91
*****
CELL OPTIMIZATION - POINT  4
*****
LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083
ANGSTROM
PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME= 34.931646 - DENSITY 2.660
g/cm^3
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
 3.66925603 3.66925603 3.66925603 60.000000 60.000000 60.000000
*****
ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT  2 - ATOMS IN THE UNIT CELL:  2
ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00 0.000000000000E+000.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01
TRANSFORMATION MATRIX PRIMITIVE-CRYSTALLOGRAPHIC CELL
-1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000

```

```

*****
CRYSTALLOGRAPHIC CELL (VOLUME= 139.72658499)
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
  5.18911165  5.18911165  5.18911165  90.000000  90.000000  90.000000
COORDINATES IN THE CRYSTALLOGRAPHIC CELL
  ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
CELL OPTIMIZATION - POINT 4
*****
LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083
ANGSTROM
PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME= 34.931646 - DENSITY 2.660
g/cm^3
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
  3.66925603  3.66925603  3.66925603  60.000000  60.000000  60.000000
*****
ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT 2 - ATOMS IN THE UNIT CELL: 2
  ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01
TRANSFORMATION MATRIX PRIMITIVE-CRYSTALLOGRAPHIC CELL
-1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000
*****
CRYSTALLOGRAPHIC CELL (VOLUME= 139.72658499)
  A      B      C      ALPHA  BETA  GAMMA
  5.18911165  5.18911165  5.18911165  90.000000  90.000000  90.000000
COORDINATES IN THE CRYSTALLOGRAPHIC CELL
  ATOM      X/A      Y/B      Z/C
*****
1 T 12 MG  0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00
  2 T 16 S  -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01
T = ATOM BELONGING TO THE ASYMMETRIC UNIT
REFERENCE GEOMETRY WILL BE CHANGED
TOTAL ENERGY(DFT)(AU)( 3) -5.9780124832926E+02 DE (AU) 1.301E-06
SYMMETRY ALLOWED FORCES (COORDINATE, FORCE)
  1 1.0175053E-05
GRADIENT NORM 0.000010 GRADIENT THRESHOLD 0.500000
HESSIAN UPDATE SKIPPED
EIGENVALUES OF THE ESTIMATED HESSIAN 2.115
PREDICTED ENERGY CHANGE -0.245E-10
MAX GRADIENT 0.000010 THRESHOLD 0.000450 CONVERGED YES
RMS GRADIENT 0.000010 THRESHOLD 0.000300 CONVERGED YES
MAX DISPLAC. 0.000005 THRESHOLD 0.001800 CONVERGED YES
RMS DISPLAC. 0.000005 THRESHOLD 0.001200 CONVERGED YES
CONVERGENCE TESTS SATISFIED AFTER 4 ENERGY AND GRADIENT
CALCULATIONS
*****
* OPT END - CONVERGED * E(AU): -5.978012483293E+02 POINTS 4 *

```

\*\*\*\*\*

BAND GAP: 3.5042 eV

NEIGHBORS OF THE NON-EQUIVALENT ATOMS

N = NUMBER OF NEIGHBORS AT DISTANCE R

ATOM N R/ANG R/AU NEIGHBORS (ATOM LABELS AND CELL INDICES)

1 MG 6 2.5946 4.9030 2 S -1 0 0 2 S 0 -1 0 2 S 0 0 -1  
2 S -1 -1 0 2 S -1 0 -1 2 S 0 -1 -1  
1 MG 12 3.6693 6.9339 1 MG -1 0 0 1 MG 1 0 0 1 MG -1 0 1  
1 MG 1 0 -1 1 MG -1 1 0 1 MG 1 -1 0  
1 MG 0 -1 0 1 MG 0 1 0 1 MG 0 -1 1  
1 MG 0 1 -1 1 MG 0 0 -1 1 MG 0 0 1  
1 MG 8 4.4939 8.4922 2 S 0 0 0 2 S -1 -1 1 2 S -1 1 -1  
2 S 1 -1 -1 2 S -2 0 0 2 S 0 -2 0  
2 S 0 0 -2 2 S -1 -1 -1  
1 MG 6 5.1891 9.8060 1 MG -1 -1 1 1 MG 1 1 -1 1 MG -1 1 -1  
1 MG 1 -1 1 1 MG -1 1 1 1 MG 1 -1 -1  
1 MG 24 5.8016 10.9634 2 S 1 0 -1 2 S -1 0 1 2 S 1 -1 0  
2 S -1 1 0 2 S 0 1 -1 2 S 0 -1 1  
2 S -2 0 1 2 S -2 1 0 2 S 1 0 -2  
2 S 1 -2 0 2 S 0 -2 1 2 S 0 1 -2  
2 S -2 -1 1 2 S -2 1 -1 2 S -1 -2 1  
2 S -1 1 -2 2 S 1 -1 -2 2 S 1 -2 -1  
2 S -2 -1 0 2 S -2 0 -1 2 S -1 -2 0  
2 S -1 0 -2 2 S 0 -2 -1 2 S 0 -1 -2  
1 MG 24 6.3553 12.0098 1 MG -2 0 1 1 MG 2 0 -1 1 MG -2 1 0  
1 MG 2 -1 0 1 MG -2 1 1 1 MG 2 -1 -1  
1 MG -1 -1 0 1 MG 1 1 0 1 MG -1 -1 2  
1 MG 1 1 -2 1 MG -1 0 -1 1 MG 1 0 1  
1 MG -1 0 2 1 MG 1 0 -2 1 MG -1 2 -1  
1 MG 1 -2 1 1 MG -1 2 0 1 MG 1 -2 0  
1 MG 0 -2 1 1 MG 0 2 -1 1 MG 0 -1 -1  
1 MG 0 1 1 1 MG 0 -1 2 1 MG 0 1 -2  
2 S 6 2.5946 4.9030 1 MG 1 0 0 1 MG 0 1 0 1 MG 0 0 1  
1 MG 1 1 0 1 MG 1 0 1 1 MG 0 1 1  
2 S 12 3.6693 6.9339 2 S -1 0 0 2 S 1 0 0 2 S -1 0 1  
2 S 1 0 -1 2 S -1 1 0 2 S 1 -1 0  
2 S 0 -1 0 2 S 0 1 0 2 S 0 -1 1  
2 S 0 1 -1 2 S 0 0 -1 2 S 0 0 1  
2 S 8 4.4939 8.4922 1 MG 0 0 0 1 MG 1 1 -1 1 MG 1 -1 1

ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 MG 12 10.309 1.999 1.423 1.671 1.671 1.671 0.512 0.280 0.280  
0.280 0.174 0.099 0.099 0.099 0.020 0.005 0.005  
0.020 0.005  
2 S 16 17.691 2.000 2.015 1.984 1.984 1.984 0.256 0.425 0.425  
0.425 1.112 0.634 0.634 0.634 0.605 0.848 0.848  
0.848 0.005 0.006 0.006 0.005 0.006

ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 MG 12 10.309 1.999 6.435 1.351 0.470 0.053  
2 S 16 17.691 2.000 7.966 1.531 3.015 3.150 0.028

OVERLAP POPULATION CONDENSED TO ATOMS FOR FIRST 6 NEIGHBORS

ATOM A 1 MG ATOM B CELL R(AB)/AU R(AB)/ANG OVPOP(AB)

2 S (-1 0 0) 4.903 2.595 0.030  
1 MG (-1 0 0) 6.934 3.669 0.000  
2 S (0 0 0) 8.492 4.494 -0.000  
1 MG (-1 -1 1) 9.806 5.189 0.000  
2 S (1 0 -1) 10.963 5.802 0.000  
1 MG (-2 0 1) 12.010 6.355 0.000

ATOM A 2 S ATOM B CELL R(AB)/AU R(AB)/ANG OVPOP(AB)

1 MG (1 0 0) 4.903 2.595 0.030  
2 S (-1 0 0) 6.934 3.669 -0.061  
1 MG (0 0 0) 8.492 4.494 -0.000  
2 S (-1 -1 1) 9.806 5.189 -0.001  
1 MG (-1 0 1) 10.963 5.802 0.000  
2 S (-2 0 1) 12.010 6.355 -0.000

EIGENVECTORS IN FORTRAN UNIT 10

FINAL OPTIMIZED GEOMETRY - DIMENSIONALITY OF THE SYSTEM 3

(NON PERIODIC DIRECTION: LATTICE PARAMETER FORMALLY SET TO 500)

\*\*\*\*\*

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083

ANGSTROM

PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME= 34.931646 - DENSITY 2.660  
g/cm<sup>3</sup>

A B C ALPHA BETA GAMMA  
3.66925603 3.66925603 3.66925603 60.000000 60.000000 60.000000

\*\*\*\*\*

ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT 2 - ATOMS IN THE UNIT CELL: 2

ATOM X/A Y/B Z/C

\*\*\*\*\*

1 T 12 MG 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00  
2 T 16 S -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01

TRANSFORMATION MATRIX PRIMITIVE-CRYSTALLOGRAPHIC CELL

-1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 1.0000 1.0000 1.0000 -1.0000

\*\*\*\*\*

CRYSTALLOGRAPHIC CELL (VOLUME= 139.72658499)

A B C ALPHA BETA GAMMA  
5.18911165 5.18911165 5.18911165 90.000000 90.000000 90.000000

COORDINATES IN THE CRYSTALLOGRAPHIC CELL

ATOM X/A Y/B Z/C

\*\*\*\*\*

1 T 12 MG 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00  
2 T 16 S -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01

T = ATOM BELONGING TO THE ASYMMETRIC UNIT

INFORMATION \*\*\*\* fort.34 \*\*\*\* GEOMETRY OUTPUT FILE

DIRECT LATTICE VECTORS CARTESIAN COMPONENTS (ANGSTROM)

X Y Z  
0.000000000000E+00 0.259455582349E+01 0.259455582349E+01  
0.259455582349E+01 0.000000000000E+00 0.259455582349E+01  
0.259455582349E+01 0.259455582349E+01 0.000000000000E+00

---

CARTESIAN COORDINATES - PRIMITIVE CELL

\*\*\*\*\*

```
*   ATOM      X(ANGSTROM)    Y(ANGSTROM)    Z(ANGSTROM)
*****
  1  12 MG    0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00
  2  16 S     2.594555823487E+00 2.594555823487E+00 2.594555823487E+00
```

\*\*\*\* 48 SYMMOPS - TRANSLATORS IN FRACTIONAL UNITS

MATRICES AND TRANSLATORS IN THE CRYSTALLOGRAPHIC REFERENCE FRAME

V INV	ROTATION MATRICES								TRANSLATORS			
1 1	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
2 2	0.00	1.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
3 3	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
4 4	0.00	-0.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5 6	0.00	-0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
6 5	0.00	1.00	-0.00	0.00	-0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7 8	1.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
8 7	1.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
9 10	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10 9	0.00	-0.00	1.00	0.00	1.00	-0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
11 12	0.00	1.00	-0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
12 11	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
13 13	0.00	-1.00	0.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
14 14	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	-1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
15 16	0.00	0.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16 15	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
17 17	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18 18	0.00	0.00	-1.00	0.00	-1.00	0.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
19 21	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-0.00	-0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
20 22	1.00	1.00	1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21 19	0.00	-1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
22 20	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
23 23	1.00	1.00	1.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
24 24	-1.00	-0.00	-0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
25 25	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
26 26	0.00	-1.00	0.00	-1.00	-0.00	-0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
27 27	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28 28	0.00	0.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
29 30	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30 29	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
31 32	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
32 31	-1.00	-0.00	-0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
33 34	1.00	1.00	1.00	0.00	-1.00	0.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00
34 33	0.00	0.00	-1.00	0.00	-1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
35 36	0.00	-1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
36 35	1.00	1.00	1.00	-1.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
37 37	0.00	1.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
38 38	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	-0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00
39 40	0.00	-0.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	0.00

---

40 39 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 -0.00 1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00  
41 41 1.00 0.00 0.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 0.00 0.00  
42 42 0.00 -0.00 1.00 0.00 1.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00  
43 45 0.00 -0.00 1.00 1.00 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 0.00 0.00  
44 46 -1.00 -1.00 -1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 0.00 0.00  
45 43 0.00 1.00 -0.00 -1.00 -1.00 -1.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00  
46 44 0.00 1.00 -0.00 0.00 -0.00 1.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 0.00 0.00  
47 47 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 1.00 -0.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00  
48 48 1.00 0.00 0.00 -1.00 -1.00 -1.00 0.00 -0.00 1.00 0.00 0.00 0.00  
TT END TELAPSE 35.33 TCPU 34.96  
EEEEEEEEEE TERMINATION DATE 09 09 2020 TIME 12:30:02.9



---

# ***REFERENCES***

## ***Bibliographiques***

---



### *Références bibliographiques*

#### **CHAPITRE I:**

[1]. Clifford E. DYKSTRA. ab initio calculation of the structures and properties of molecules. Studies in physical and theoretical chemistry 58. Elsevier Science Publishers B. V., 1988.

[2] Errol LEWARS. COMPUTATIONAL CHEMISTRY. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers. 2003.

[3] Donald W. ROGERS. Computational chemistry using the PC third edition [4] J. M. THIJSSSEN. Computational Physics. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. first edition 1999 [5] Ghania BOUCEKKINE

Méthodes de la chimie quantique Technique de l'ingénieur. AF 6 050 [6] Andrews, D. H. Phys. Rev, 36, pp.544. 1930.

[4] WEISSBLUTH, Mitchell. Atoms and Molecules. ACADEMIC PRESS. INC. 1978.

[5] Ghania BOUCEKKINE. Méthodes de la chimie quantique. AF 6 050.

[6] Hervé TOULHOAT Modélisation moléculaire. Bases théoriques (partie 1). J 1 011.

#### **CHAPITRE II:**

Le chapitre II est dans sa majorité du l'ouvrage :

WEISSBLUTH, Mitchell. Atoms and Molecules. ACADEMIC PRESS. INC. 1978 .chapitre 19 sauf indication.

[1] P. MOUSSA Principes Variationnels. Colloque sur les méthodes mathématiques de la physique nucléaire. Paris, France, 29 Juillet 1980. CEA - CONF 5296

[2] Claude Cohen-TANNOUDJI, Bernard Diu et Franck Laloe. MECANIQUE QUANTIQUE tome II. Hermann. 1973.

[3] Errol LEWARS. COMPUTATIONAL CHEMISTRY. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers. 2003

[4] Ghania BOUCEKKINE. Méthodes de la chimie quantique. Technique de l'ingénieur. AF 6 050.

[5] Löwdin, P.-O.; Advan. Chem. Phys.; 1959; 2; 207.

## References bibliographiques

---

- [6]. Knowles. P. J.; Schütz, M.; Werner, H. J.; "Abinitio methods for electron coorelation in molecules in modern and algorithms of Quantum Chmistry"; publication series of the John von Neumann. institut for Computing (NIC); 2000.
- [5] Jean-MichelLourtioz, Jean-MichelLourtioz, VincentBergeretJean-MichelGérard:Les cristaux photoniques ou la lumière en cage. Hermes Science Publications, 2003
- [6] F. Bloch, Z. Physic 52, (1928) 555.
- [7] H.T. Diep, Physique de la matière condensée, Dunod, Paris, (2003).
- [8]J.M.Drolot, J.P.Bail, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal (2000).
- [9]Gheribi, L. (2019). Effet du dopage par le Barium sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du sulfure de strontium.
- [10] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [11] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [12] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- [13] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [14] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, and C. N. R Rao Phys. Rev. Lett. 99, 136803 (2007).
- [15] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- [16] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [18] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. **B15**, 5049 (1977).
- [19] L. Hedin, B. I. Lundqvist and S. Lundqvist, Solid State Communications. **7** (1971) 537.
- [20] D. C. Langreth and J.P. Perdew, Phys. Rev. B **21**, 5469 (1980).
- [21] J.P. perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [22] D. C. Langreth and M.J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [23] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

## References bibliographiques

---

[24]Messaoudi.H, « Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Skikda.université de Skikda.2014.P 91(39)

[25]Zvereva-Loete.N, « Application de la chimie quantique a la spectroscopie : Molécules, Complexes de van der Waals,Molécules piégées », université de Bourgogne.2009.P

[26]J. Harris, Phys. Rev. A,29(1984)1648–1659.

[27]A.D. Becke, J. Chem. Phys.,98(1993)5648-5652.

[28]<http://dx.doi.org/10.1021/j100096a001>

[29]<http://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/KHE6155.pdf>

[30]PROYNOV, E. I., VELA, A., et SALAHUB, D. R. Nonlocalcorrelationfunctionalinvolving the Laplacian of the density. Chemicalphysicsletters, 1994, vol. 230, no 4-5, p. 419-428.

### **CHAPITRE III:**

[1] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. WIREs ComputMol Sci. 8, e1360 (2018).

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, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat and S. Casassa CRYSTAL17 User's Manual (University of Torino, Torino, 2017).

[2] <http://www.theochem.unito.it/>

[3] <https://stfc.ukri.org/>

[4] R.Dovesi, A.Erba, R.Orlando, C.M.Zicovich-Wilson, B.Civalleri, L.Maschio, M.Rérat, S.Casassa, J.Baima, S.Salustro, B.Kirtman, WIREsComput. Mol.Sci., e1360 (2018) Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL

[5] W. B. PEARSON, A Handbook of LATTICE SPACINGS AND STRUCTURES OF METALS AND ALLOYS. PERGAMON PRESS LTD.

## References bibliographiques

---

- [6] [https://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium\\_sulphide.html](https://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium_sulphide.html). Consulté le 20/7/2020
- [7] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure\\_de\\_magn%C3%A9sium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure_de_magn%C3%A9sium). consulté le 20/7/2020
- [8] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure\\_de\\_magn%C3%A9sium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure_de_magn%C3%A9sium).
- [9] Banks, E., Russo, V. J., & Ward, R. (1950). The Preparation of Pure MagnesiumSulfide and its Use as a Base Material for Infrared Phosphors1. *Journal of the American Chemical Society*, 72(7), 3173-3176.
- [10] W. Martienssen and H. Warlimont ((Eds.) Springer Handbook of Condensed Matter and Materials.Data.Springer Berlin Heidelberg 2005.
- [11] n-CdSe/p-ZnTe based wide band-gap light emitters: Numerical simulation and design. M.W.Wang, M.C.Phillips,J. F.Swenberg,E.T.Yu, J.O.McCaldin, T.C.McGill,J. Appl.Phys.73(1993)4660
- [12]G. Kalpana, B. Palanivel, Reena Mary Thomas, M. Rajagopalan, Electronic and structural properties of MgS and MgSe, Physica B 222 (1996) 223 228.

### **CHAPITRE IV:**

- [1]H.B.Schlegel,Theoret.Chim.Acta66(1984)333.
- [2]J.M.WittbrodtandH.B.Schlegel,J.Mol.Struct.(Theochem)398-399(1997)55.
- [3]M.I. McCarthy and N.M. Harrison, ``Ab Initio determination of the bulk properties of MgO." ,Phys. Rev. B 49, 8574-8582 (1994).
- [4]A. Lichanot, E. AprÃf and R. Dovesi, ``Quantum mechanical Hartree-Fock study of the elastic properties of Li<sub>2</sub>S and Na<sub>2</sub>S".Phys. Stat. Sol. (b) 177, 157-163 (1993).
- [5] Froese Fischer, Charlotte (1987). "General Hartree-Fockprogram".Computer Physics Communications. 43 (3): 355–365.
- [6]U.vonBarthand, L.Hedin.Alocalexchange-correlationpotentialforthe Spinpolarizedcase. J.Phys.C:SolidStatePhys.,5:1629,1972.
- [7]A.D.Becke.Density-functionalthermochemistryIII.The roleof exactexchange. J.Chem.Phys., 98:5648, 1993.

## References bibliographiques

---

- [8] J.P. Perdew. United Theory of Exchange and Correlation beyond the Local Density Approximation. In P. Ziesche and H. Eschrig, editors, *Electronic Structure of Solids 1991*, volume 11, pages 11–20, Berlin, 1991. Akademie Verlag.
- [9] Z. Wu and R.E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, 73: 235116, 2006.
- [10] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46: 6671, 1992.
- [11] G. Kalpana, B. Palanivel, Reena Mary Thomas, M. Rajagopalan. Electronic and structural properties of MgS and MgSe. *Physica B* 222 (1996) 223–228.
- [12] D. Rached, N. Benkhetou, B. Soudini, B. Abbar, N. Sekkal, and M. Driz. Electronic structure calculations of magnesium chalcogenides MgS and MgSe. *phys. stat. sol. (b)*, No. 3, 565–573 (2003).
- [13] S. Duman, S. Bağcı, H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava, First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases, *PHYSICAL REVIEW B* 73, 205201 (2006).
- [14] G. Gökoğlu, M. Durandurdu, O. Gülseren, First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors MgTe, MgS and MgSe, *Computational Materials Science* 47 (2009) 593–598,
- [15] W. B. PEARSON, *A Handbook of LATTICE SPACINGS AND STRUCTURES OF METALS AND ALLOYS*. PERGAMON PRESS LTD.
- [16] Hiroyuki Okuyama, Kazushi Nakano, Takao Miyajima and Katsuhiko Akimoto. Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 117 (1992) 139–143, North-Holland,
- [17] Bhandari, U., Bamba, C.O., Malozovsky, Y., Franklin, L.S. and Bagayoko, D. (2018) Predictions of Electronic, Transport, and Structural Properties of Magnesium Sulfide (MgS) in the Rocksalt Structure. *Journal of Modern Physics*, 9, 1773–1784.
- [18] Structural and elastic properties of MgS via first-principle calculations. Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Wei Dai. *Physica B* 403(2008)2367–2371.

## References bibliographiques

---

[19].<http://crysplot.crystalsolutions.eu/index.html>.

[20][http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=properties&tf=properties\\_tut](http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=properties&tf=properties_tut).