



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة و الحياة
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Larbi Tébessi –Tébessa-

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

N° d'ordre :

Série :



Mémoire

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Master en physique

Option : Matière condensée

Thème:

**Les propriétés structurales et électroniques
de l'oxyde de magnésium**

Présenté par:

Jouini Malia
Slimani Zineb

Devant le jury:

Benkhedir Mohammed Loufi	Professeur	U. Tébessa	Président
Chaouche Yassine	MCB	U. Tébessa	Rapporteur
Saouane Izzedine	MAA	U. Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 23/05/2017

Note :...17,00.....

Mention:...Très bien.....

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Zineb Slimani / Malia Jouini*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Science de Matière*

N° de carte d'étudiant : *40.19.604 / 40.18740*

Année universitaire : *2016 / 2017*

Domaine: *Science de la matière*

Filière: *physique*

Spécialité: *physique de la matière condensée*

Intitulé du mémoire : *propriétés structurales et électronique de l'oxyde de magnésium*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : *07.10.2017*

Signature de l'étudiant(e) :



ملخص

من خلال الدراسة التي قمنا بها فيما يخص الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركب MgO بالنسبة للبنيتين B1 و B2. والتي تعتمد على طريقة شبه الكمون Pseudopotential والتي تركز على نظرية كثافة الدالة DFT ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA).

حيث ان حساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة ،معامل الانضغاط و مشتقه) بالتقريب موافق للنتائج التجريبية والنظرية .

من جهة اخرى النتائج المتحصل عليها للخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة) تبين ان للمركب المدروس فجوة طاقة مباشرة ($\Gamma-\Gamma$) وهي بالقيمة (ev) 4.881 وفجوة طاقة غير مباشرة ($M-\Gamma$) قيمتها (ev) 3.0329 للبنيتين B1 و B2 على الترتيب .

Abstract

In this work we have study the structural and electronic proprieties of the MgO compound in the both phases B1 and B2. We used the pseudopotential method in the framework of the density functional theory (DFT).

We have used in the generalized gradient approximation (GGA); the structural proprieties (lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative) are nearly and agree with the experimental and theory results available.

On the other hand the results obtained from the properties electronic as the gap energetic, show that the compound MgO has a direct gap (Γ - Γ) with value about 4.881ev in the B1 structure. In the other structure, B2, the band structure shows the value of the indirect gap about 3.0329 ev in (M - Γ).

Résumé

Ce travail montre l'étude des propriétés structurales et électroniques sur le composé MgO pour les deux phases B1 et B2. Les calculs sont basés sur la méthode de pseudopotentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité DFT, avec le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du Gradient généralisé (GGA).

Pendant le calcul des propriétés structurales (le paramètre de réseau, le module de la compressibilité et sa première dérivée, nous avons remarqué que les calculs sont en bon accords avec les résultats expérimentales et théoriques disponible.

D'une autre part, les propriétés électroniques tel que le gap énergétique est étudié pour les deux phases B1 et B2 du composé MgO. Dans la phase B1 la structure de bande montre un gap direct au point (Γ - Γ) avec la valeur 4.881ev, mais la phase B2 donne un gap indirect point (Γ -M) avec la valeur 3.032ev.

The background features a vertical arrangement of pink roses on the left side, with several green buds and leaves. The rest of the page is decorated with scattered pink rose petals. The title 'Dédicace' is centered at the top in a stylized orange font with a blue glow.

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père qui reste toujours à mon cœur et que Dieu la miséricorde.

*Mes plus sincères remerciements vont également pour mon frère Amer qui a toujours été présente lorsque
J'en ai eu besoin.*

Un grand merci en particulier à ma chère mère pour sa sacrifice et sa patience tout au long de mes études.

A mes frères et mes sœurs.

A mes amies pour les beaux moments.

JOVINI MALIA

The background features a vertical arrangement of pink roses on the left side, with several green buds and leaves. The right side is decorated with a vertical line of pink rose petals. The overall theme is romantic and elegant.

Dédicace

*Je tiens adresses mes plus rifs remerciements à ma mère que dieu la misé
corde.*

A mon père Mokdad qui mon courage pour réaliser ce mémoire.

A mes frères et mes sœurs ainsi que les êtres chers à mon cœur.

Un grand merci à toute ma famille.

A tous ce qui me sont chers 'mes amies.

SLIMANI ZINEB



Remerciements

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur

Mr. Chaouche.Yassine enseignant docteur à l'université Larb Tebessi de Tebessa, pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien qui furent précieux et son encouragement m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je veux remercier ensuite l'ensemble des membres du jury ; tout d'abord Monsieur Benkhedir Mohammed Loutfi professeur à l'université Larb Tebessi de Tebessa, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que Monsieur Saouane izzedine enseignant à l'université Larb Tebessi de Tebessa d'avoir accepté l'invitation pour examiner ce travail.



Liste des symboles

\hat{H}	Hamiltonien
E	Energie totale du système
Ψ	La fonction d'onde propre
Γ	L'opérateur de translation
m_e	La masse de l'électron
M_α	La masse du noyau
Z_α	La charge du noyau
r_i	La distance du noyau
R_α	La distance de l'électron
Ψ_N	La fonction d'onde nucléaire
Ψ_e	La fonction d'onde électronique
$\rho(r)$	La densité d'électrons
N_e	Nombre d'électrons
V_x	Le potentiel d'échange
$F_{HK} [\rho(\vec{r})]$	La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn
$V_{ext}(\vec{r})$	Le potentiel extérieur
E_{xc}	L'énergie d'échange-corrélation
V_{xc}	Le potentiel d'échange-corrélation
V_{eff}	Le potentiel effectif
Ω	Le volume de cellule
$Y_{l,m}$	Les harmoniques sphériques
$R_{n,l}$	La partie radiale

B1	La structure NaCl
B2	La structure CsCl
DFPT	La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé e
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de la Densité Locale
GGA	Approximation du Gradient Généralisé
Ref	Référence

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre I	
Notions Théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I-1 .L'équation de Schrödinger	8
I-1-1.Approximation de Born-Oppenheimer.....	9
I-1-2.Approximation de Hartree (électrons libres)	10
I-1-3.Approximation de Hartree-Fock	11
I-1-4.Approximation Hohenberg et Kohn	11
I-1-5.Approximation de Kohn et Sham	12
I-1-6.Approximation de la Densité locale (LDA)	13
I-1-7.Approximation du Gradient généralisé (GGA)	14
Chapitre II	
Méthode de calcul	
II-1. La méthode de pseudopotentiels.....	17
II-2. Les Pseudopotentiels à norme conservée	19
II-3. Pseudopotentiel de Troullier Martins	21
II-4. Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter	22
II-5. Les ondes planes	23
Chapitre III	
Résultats et Discussions	
III-1. Les structures cristallines B1 et B2 de MgO.....	25
III-1-1.La structure cristalline NaCl (B1) de MgO	25
III-1-2.La structure cristalline CsCl (B2) de MgO	25
III-2. Distributions électroniques du composé MgO	26
III-3. Détail de calcul	26

III-4. Les propriétés structurales	27
III-5. Les propriétés électroniques	29
Conclusion	31
Référence	32

Liste des tableaux

FigureN°	Titre	Page
Tableau (III-1)	Paramètres structuraux à l'équilibre paramètre du réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' dans la phase B1 et la phase B2 pour le composé MgO.	28

•

Liste des figures

°Figure N	Titre	Page
Figure (I.1)	Diagramme de la DFT.	15
Figure (II.1)	Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et de potentiel.	18
Figure (III.1)	La structure NaCl (B1).	25
Figure (III.2)	La structure CsCl (B2).	26
figure (III.3)	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille pour la phase B1	27
figure (III.4)	La variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille pour la phase B2.	28
Figure (III.5)	Structure de bande du composé MgO pour la phase B1.	29
Figure (III.6)	Structure de bande du composé MgO pour la phase B2.	30

Introduction

Aujourd'hui la Physique des Matériaux joue un rôle très important dans le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels, pour notre sociétés moderne en pouvant l'avènement de nombreuses application.

Les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les méthodes ab initio, sont basées sur la DFT qui est une méthode semblable à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique comme l'équation de Schrödinger.

L'étude des matériaux est très variée puisqu'elle porte sur des domaines aussi divers que les polymères, les céramiques, les métaux et alliages, les matériaux optiques et électroniques, les composites ou les matériaux du vivant.

Pour chacun d'entre eux, il s'agit d'appréhender les structures de la matière à l'échelle microscopique, voire atomique afin de comprendre ses propriétés macroscopiques.

Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de composé MgO, ce matériau qui est très intéressant dans les applications technologiques sur tous le domaine géophysique [1–4].

Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, électriques, et optiques de la matière. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très couteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

O.E.Taurian et al (1984) [5], G.Kalpana et al (1995) [6], Tomas Bredrow et al(1999) [7], Yun-Dong Guo et al (2005) [8], ont expliqué les déférents propretés des composé (MgO, SrO), (MgO, CaO et SrO),(MgO ,NiO et CaO) ,(MgO ,SrO) respectivement ,pour calculer des paramétrées précises .

Ils ont représenté la structure de bande des phases B1, B2 par le premier principe et les conditions ambient, ils ont utilisé des déférents méthodes de simulation et sous une forte pression.

Finalement, ils ont trouvé que les résultats correspondent après la comparaison avec les résultats expérimentale.

H.Baltache et al [9], ont étudié tous ce qui concerne sur les propriétés structurales et électroniques du composé MgO, CaO et SrO en utilisant la méthode FP-LAW à savoir trouver le paramètre a , B_0 et B_0' pour les deux phases B1 et B2 (2003).

En 2006 Anderson Jonotti [10] et al Aron Walsh et al (2008) [11], ont expliqué le premier principe qu'il basé sur la DFT et avec LDA, ils ont calculé les propriétés structurales et électroniques de la phase B1, B2, B4 pour (MgO, ZnO), (MgO, ZnO et CdO)

En effet, nous avons utilisé la méthode de pseudopotentiels, qui est basé sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce mémoire contient trois chapitres plus une introduction et une conclusion ; le premier chapitre présente le formalisme théorique de la méthode *ab initio* qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [4] avec les approximations qui traduit le terme d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième chapitre expose la méthode de calcul qui est la méthode de pseudopotentiels dans le code ABINIT [5] et quelques types dans la littérature. Le dernier chapitre est consacré sur nos résultats du composé MgO et leurs discussions possible avec d'autres données disponible.

Chapitre I

Notions Théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En général la DFT : est la notion qui exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique. On décrit le système à l'aide de la densité électronique et non plus grâce à une fonction d'onde. Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger de N particules. Ici, les N électrons, (3N coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un Problème mono corps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique [12] avec les propriétés physiques peuvent être étudié à partir de l'état fondamentale.

I-1 .L'équation de Schrödinger :

Nous pouvons considérer tout corps cristallin comme un système unique composé de particules électrons et noyaux. Donc, il faut comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et on est obligé de faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

H : l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

E : l'énergie totale du cristal.

Ψ : la fonction d'onde du système, dépend des degrés de liberté des nucléons :

$\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$, et ceux des électrons $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$.

L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) [13].

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-n} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A,B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{A,B}} \quad (\text{I. 3})$$

L'équation de Schrödinger est trop complexe dans la forme (I, 1), pour obtenir une solution direct par ce que les électrons et les noyaux contenue les matériaux constitue une fort interaction .Pour se résoudre l'Hamiltonien du système, Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation qui sert à faciliter l'équation de Schrödinger nommé l'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) [14,15].

I-1-1.Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans cette approximation, nous avons négligé le mouvement des noyaux par apport à celui des électrons, puisque la masse des noyaux est grand devant celle des électrons, donc ils se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux celui de l'autre. Par conséquence il est possible de considérer que les noyaux atomiques soient fixes et cette hypothèse sert à simplifier l'équation de Schrödinger car l'énergie cinétique des noyaux sera nulle et l'énergie d'interaction devient constante qu'on peut choisir comme la nouvelle des énergies [16], L'hamiltonien électronique H_e s'écrit de la forme

$$H_e = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{I. 4})$$

Ou :

$$H_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I. 5})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I. 6})$$

E exprime l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation est valable dans le cas où la fonction d'onde électronique Ψ_e s'adapte instantanément aux changements de position des noyaux :

$$\Psi(r_i, R_j) = \Psi_n(R) \Psi_e(r_i, R_j) \quad (\text{I. 7})$$

A partir de l'équation de Schrödinger qui composé bien sur les coordonnées spatiales des noyaux R mais ces dernières maintenant considérées comme des paramètres et non plus comme des variable quantiques [17].

L'énergie totale pour un respectivement de noyaux figés doit prendre en compte la répulsion inter-noyaux :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_n \quad (\text{I.8})$$

E_e : l'énergie électronique est une valeur propre de l'hamiltonien électronique H_e .

E_n : l'énergie nucléaire valeur propre de l'hamiltonien électronique H_e .

I-1-2.Approximation de Hartree (électrons libres) :

Nous avons un grand de particules qui est mise en jeu et pour simplifier ce problème nous utilisons l'approximation de Hartree qui sert à traiter l'équation (I. 6) à réduire le problème de N corps en une seule particule ce qui permet de considérer la fonction comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule :

$$\Psi_e (r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1 (r_1) \cdot \Psi_2 (r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N (r_N) \quad (\text{I.9})$$

A partir de l'équation multiple à un système d'équation d'un mono électron par le champ de Hartree :

$$H_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{I.10})$$

Ou :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r_i) = \varepsilon_i \Psi_i(r_i). \quad (\text{I.11})$$

$U_i (r_i)$: est le champ de Hartree.

$V_i(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux, R est la position fixe de noyau.

D'après cette Approximation qui dépend sur l'hypothèse d'électrons libres à ne pas prendre en considération des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences très important [18] :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

I-1-3.Approximation de Hartree-Fock :

A travers l'Approximation de Hartree le système électronique est non complètement d'écrit, pour corriger ce défaut Fock [19], à proposer d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, alors la fonction d'onde se met sous la forme d'un déterminant de Slater [20] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_N(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(i) & \Psi_2(i) & \dots & \Psi_N(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation, et qui reprend les éléments diagonaux du déterminant :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.13})$$

I-1-4.Approximation Hohenberg et Kohn:

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

$$E_0 = E[\rho(r)] \quad (\text{I.14})$$

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r)$:

$$E_0(\rho(r)) = \min E(\rho(r)) \quad (\text{I.15})$$

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} + V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{I.16})$$

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

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{I.17})$$

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext} d(r) \quad (I.18)$$

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (I.19)$$

A cause à l'interaction répulsive électron-électron F c'est la fonction elle de Hohenberg-Kohn [10] qui se compose de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

G [ρ] : définira l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vrai avec celle qui obtenu à l'application de Hartree et encore quel que soit la forme de potentiel extérieure et le nombre d'électrons les fonctionnelles de la densité électrons F [ρ], G [ρ] sont valable.

Ces deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous donne pas une relation bien définie de la fonction [21].

E (ρ(r)). Pour y traiter, nous passons à l'approximation de Kohn et Sham.

I-1-5.Approximation de Kohn et Sham :

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $\rho(r) \rightarrow \Psi(\rho)$, en 1965, Kohn et Sham ont entré un développement supplémentaire qui consiste remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. La fonctionnelle de la densité F [ρ(r)] pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante [22] :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (I.20)$$

$T_s[\rho(r)]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_{XC}[\rho(r)]$: Le terme d'échange et de corrélation et qui Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction.

Le rôle de cette équation (I, 20) est la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale, elles sont déterminées d'une manière auto cohérente, à partir d'une équation similaire à celle de Schrödinger :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (I.21)$$

i : exprime le niveau de l'état d'énergie du système qui sera alors caractérisé par la fonction d'onde, par la valeur propre particulière de Kohn et Sham ε_i et par le potentiel de Hartree-Fock des électrons, qui est donné par l'expression :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\rho(r) d\rho(r') \quad (I.22)$$

$V_{XC}(\rho(r))$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.23)$$

Ces équations permettent d'étudier un système à plusieurs électrons, ou chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres.

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i \quad (I.24)$$

I-1-6. Approximation de la Densité locale (LDA) :

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$, en 1965 Kohn et Sham proposant l'approximation de la densité locale (LDA) [23] ont souligné le fait que l'on peut tenir en compte que les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène et on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr = \int \rho(r) \{ \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \} dr \quad (I.25)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

$\varepsilon_x[\rho(r)]$: le terme d'échange peut être exprimé analytiquement.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) et ensuite paramétré en différentes formes [24].

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

En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer [25].

I-1-7.Approximation du Gradient généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA), Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho|$, donc l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (I.26)$$

Le potentiel ε_{xc} peut s'écrire en fonction des énergies d'échange. $\varepsilon_x^{unif}[\rho(r)]$ et de corrélation $\varepsilon_c^{unif}[\rho(r)]$ d'un gaz d'électron uniforme auxquels sont ajoutés les termes correctifs.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \{\varepsilon_x^{unif}[\rho(r)] + \varepsilon_x[\rho(r), \nabla\rho(r)]\} dr + \int \{\varepsilon_c^{unif}[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r), \nabla\rho(r)]\} dr \quad (I.27)$$

Finalement, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles [26,27].

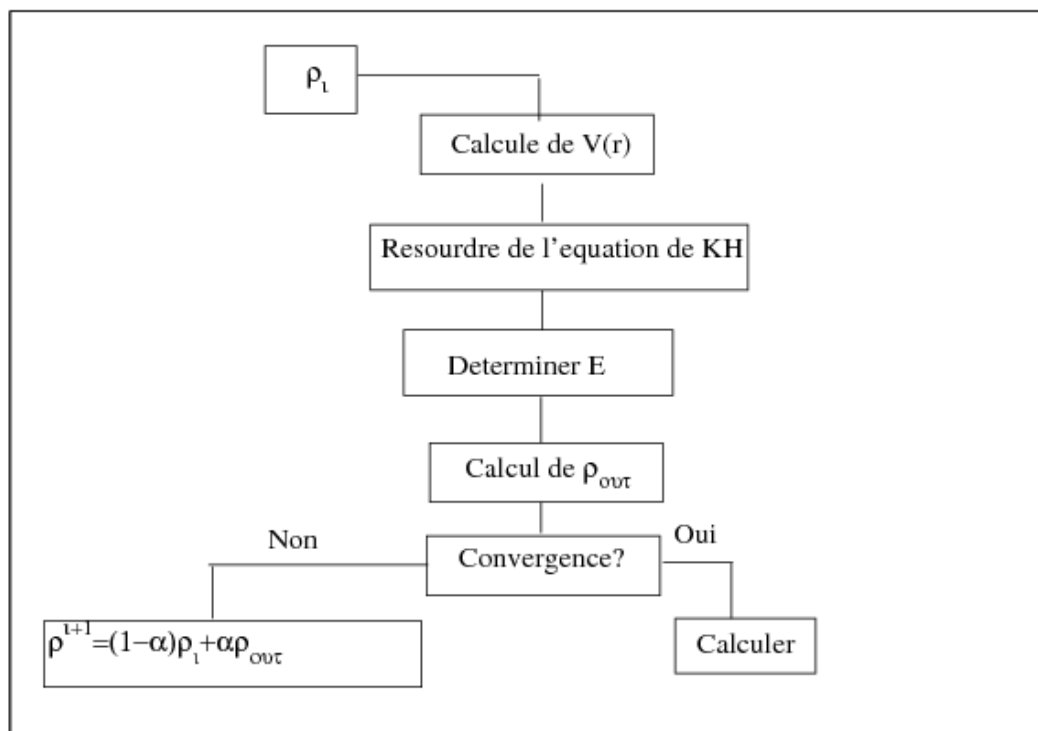


Figure (I.1) : Diagramme de la DFT

Chapitre II

La méthode de calcul

II-1. La méthode de pseudopotentiels:

D'après les différents concepts développés au premier chapitre, nous pouvons définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème posé est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'une autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter l'utilisation de moyens de calculs extrêmement puissants.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

On va en train d'étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.1})$$

V_{ext} : le potentiel coulombien créé par les noyaux nus.

Ω : le volume de la cellule.

On peut faire discrimination entre deux types de électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

La notion proposée par Fermi est donc la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Le système que l'on remède à présent n'est plus le système {noyau nu +

électrons} mais {[noyau nu +électrons de cœur] +électrons de valence} = {"ions"+électrons de valence}. Nous cherchons alors à changer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur.

La modélisation du potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ auquel sont soumis les électrons, plusieurs modèles ont été mis en place. Dans le cas des méthodes de type pseudopotentiels, on part des états atomiques de l'atome isolé ; on choisit un rayon de coupure r_c qui va déterminer les états de cœur que l'on va conserver pour la détermination du pseudo potentiel. Ensuite, en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes et en imposant l'orthogonalité (OPW) [28,29] des états de valence et de cœur, on construit le pseudo potentiel [30].

Ces fonctions propres, appelées pseudofonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles.

La transférabilité du pseudopotentiel est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c.-à-d. qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes.

La figure (II-1) illustre le tracé d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [31].

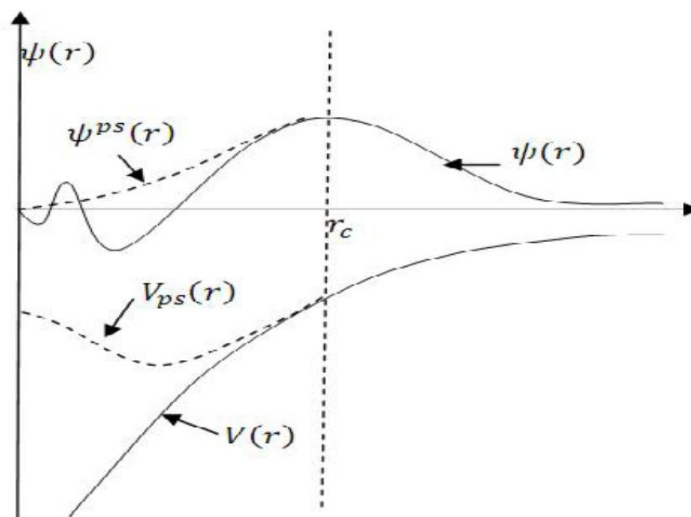


Figure (II.1) : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et de potentiel.

Nous avons quatre grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme introduits par Hamman et al [32], les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [33] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [34], les

pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [35,36].

Nous avons préféré d'utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur facilité conceptuelle d'exploitation et de mise en œuvre numérique.

II-2. Les Pseudopotentiels à norme conservée :

Nous nous plaçons d'emblée dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est déterminé par trois nombres quantiques (n, l, m)

La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.2})$$

$R_{n,l}$: La partie radiale.

$Y_{l,m}$: Les harmoniques sphériques.

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = g(\theta)e^{im\varphi} \quad (\text{II.3})$$

m $\in \mathbb{Z}$ pour que les fonctions $Y_{l,m}$ soient bien déterminées. Or, comme nous savons que m et l sont soit tous deux entiers, soit tous deux demi-entiers, il s'ensuit que l aussi ne peut être qu'entier.

Nous pouvons prendre en compte une équation du type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1- Égalité des valeurs propres pseudo (PS : pseudopotentiel) et réelles (AE : tous les électrons) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (\text{II.4})$$

2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c

c.-à-d. pour $r > r_c$ on a:

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (\text{II.5})$$

3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence [37]:

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.6})$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$. Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (\text{II.7})$$

Nous disons que le pseudopotentiel est sans singularité seulement à l'origine, ce qui possible d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{PS}(r)$ et d'échange -corrélacion $V_{xc}^{PS}(r)$ calculés à partir des pseudofonctions d'onde.

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (\text{II.8})$$

Pour chaque composante le moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur. On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et en une autre partie non-locale qui considère la dépendance en l . Nous écrivons la forme semi-locale du pseudopotentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,locale}^{PS}(r) + \sum_l V_{nonlocal}^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (\text{II.9})$$

$V_{ion,local}^{PS}(r)$: le pseudopotentiel local.

$V_{nonlocal}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r)$ le potentiel non locale pour la composante de moment angulaire l .

P_l : Projection la $l^{ième}$ composante de moment angulaire.

Il existe différentes formes paramétrées des pseudopotentiels à norme conservées. Nous avons utilisé les pseudopotentiels de Troullier-Martins.

II-2-1. Pseudopotentiel de Troullier Martins :

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital l , ont la forme suivante dans la région du cœur [38]:

$$R_l^{PS}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad / \quad r \leq r_c \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{II.11})$$

Les coefficients c_n du polynôme $P(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int (R_l^{PS}(r))^2 dr = \int (R_l(r))^2 dr \quad (\text{II.12})$$

- La continuité de la pseudofonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c :

$$\frac{d^n R_l^{PS}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(r_c)}{dr^n} \quad n=0, \dots, 4 \quad (\text{II.13})$$

Continuité de la fonction d'onde:

$$R_l^{PS}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = R_l(r_c) \quad (\text{II.14})$$

$$p(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (\text{II.15})$$

Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\begin{aligned} \frac{dR_l^{PS}(r)}{dr} &= (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{PS}(r) + p'(r) R_l^{PS}(r) \\ \Rightarrow p'(r_c) &= \frac{1}{R_l^{PS}(r_c)} \frac{dR_l(r_c)}{dr} - \frac{l+1}{r_c} \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R_l^{PS}(r)}{dr^2} &= l(l+1)r^{l-1} e^{p(r)} + 2(l+1)r^l e^{p(r)} p'(r) + r^{l+1} e^{p(r)} [p'(r)]^2 + r^{l+1} e^{p(r)} p''(r) \\ \Rightarrow p''(r) &= 2 \left(\frac{1}{2r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^2 R_l^{PS}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) - \frac{2(l+1)}{r} p'(r) - [p'(r)]^2 \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

$$\Rightarrow p''(r) = 2(V(r) - \varepsilon) - \frac{2(l+1)}{r} p'(r) - [p'(r)]^2 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Ou } V(r) = \frac{1}{2r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^2 R_l^{PS}(r)}{dr^2} = \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} \frac{d^2 R_l^{PS}(r)}{dr^2} = \frac{1}{2\psi_l^{PS}} \frac{d^2 \psi_l^{PS}}{dr^2}; \quad \varepsilon = \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^3 R_l^{PS}(r)}{dr^3} &= \frac{l(l^2-1)}{r^3} r^{l+1} e^{p(r)} + 3 \frac{l(l+1)}{r^2} r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) + 3 \frac{(l+1)}{r} r^{l+1} e^{p(r)} p''(r) \\ &\quad + r^{l+1} [p'(r)]^3 e^{p(r)} + 3 \frac{(l+1)}{r} r^{l+1} e^{p(r)} [p'(r)]^2 + 3r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) p''(r) \\ &\quad + r^{l+1} e^{p(r)} p'''(r) \\ \Rightarrow P'''(r) &= 2V'(r) + 2 \frac{(l+1)}{r^2} p'(r) + \frac{2l^2+l+1}{r^3} - 2p'(r)p''(r) - 2 \frac{(l+1)}{r} p''(r) \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Ou :

$$2V'(r) = - \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} P'(r) + 2 \frac{(l+1)^2}{r^2} P'(r) + 3 \frac{(l+1)}{r} [P'(r)]^2 + [P'(r)]^3 + P'(r)p''(r) + \frac{l(l+1)^2}{r^3} + \frac{l+1}{r} P''(r) \right\} + \frac{1}{r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^3 R_i^{ps}(r)}{dr^3}$$

$$P''''(r) = 2V''(r) - 4 \frac{l+1}{r^3} P'(r) - 2 \frac{l+1}{r^2} P''(r) - 2 \frac{l+1}{r} P''(r) - 2[P''(r)]^2 - 2P'(r)p''(r)$$

(II.20)

Finalement, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_i^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \quad (II.21)$$

$n(r)$: désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

II-2-2. Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter :

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petits changements sur la forme analytique du pseudopotentiel de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schlüter [39] est aussi utilisée dans leur construction [40] La partie locale du pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4 \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^6 \right] \quad (II.22)$$

erf : l'erreur fonction.

Z_{ion} : la charge ionique du cœur atomique. (La charge totale moins la charge de valence).

La contribution non locale au pseudopotentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{ij}^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (II.23)$$

$Y_{l,m}$: les harmoniques sphériques.

l : le moment angulaire.

$P_i^l(r)$: les projecteurs sont de la forme Gaussiens:

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_1^2}\right)}{r_1^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(1 + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.24})$$

Γ représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudoatome.

Une caractéristique spéciale de leur pseudopotentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudofonctions qui sont-elles même construites à partir de ces derniers.

II-3. Les ondes planes :

Nous sommes arrivés aux équations de Kohn et Sham, du type Schrödinger à une seule particule et qui se résolvent de façon self-consistante et tous sa à partir la description utilisable de façon pratique du système {noyau + électron} :

$$H_{\text{eff}}Q_i\left(\vec{r}\right) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\left(\vec{r}\right)\right]Q_i\left(\vec{r}\right) = \varepsilon_i Q_i\left(\vec{r}\right) \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Ou } V_{\text{eff}}\left(\vec{r}\right) = V_{\text{pseudo}}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right) + V_{\text{H}}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right) + V_{\text{xc}}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right). \quad (\text{II.26})$$

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn-Sham définissent les électrons de valence dans le potentiel créé par la périodicité des pseudos noyaux et aussi par tous les autres électrons. Alors Il nous reste une grande tâche, c'est la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité noyaux .Nous devant donc réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons, ce qui rend de nouveau le problème insoluble. Dans ce cas et pour atteindre le but de la nécessité de tirer profit de la périodicité du cristal pour faciliter le problème, nous nous servons de la symétrie du cristal [41,43].

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1. Les structures cristallines B1 et B2 de MgO :

III-1-1. La structure cristalline NaCl (B1) de MgO :

La structure cristalline du composé binaire MgO, c'est la structure Rocksalt (NaCl) avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (classé 225).

Le monoxyde de Magnésium en Rocksalt figure (III.1) est une structure de réseau cubique à faces centrées avec un seul paramètre de maille où la base est formée un atome d'oxygène O et un atome de Magnésium Mg séparés par une demi diagonale de cube de sorte que chaque atome de Mg est entouré de O et vice versa [44].

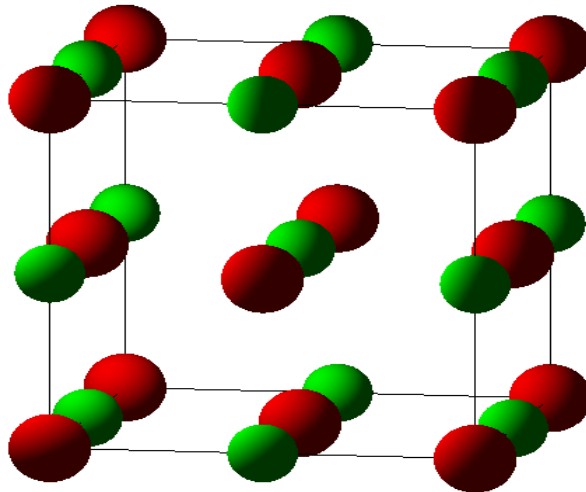


Figure (III.1) : La structure NaCl (B1) où la couleur rouge représente les atomes de Na et la couleur verte représente les atomes de Cl.

III-1-2. La structure cristalline CsCl (B2) de MgO :

Pour la deuxième structure de notre composé binaire MgO, qu'il a la structure césium chlorure (CsCl), ou sa groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (classé 216).

Le monoxyde de Magnésium en césium chlorure figure (III.2) est une structure de réseau cubique centrée qui contient les atomes Cs au sommet et un atome Cl au centre de ce cube [45].

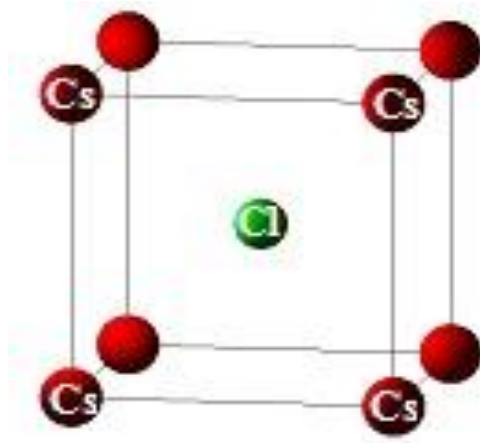


Figure (III.2) : La structure CsCl (B2) montre les positions des atomes.

III-2. Distributions électroniques:

Mg : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2$

O : $1S^2 2S^2 2P^6$

III-3. Détail de Calcul :

Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul ABINIT [46-48] qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du Gradient généralisé (GGA) pour le terme de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, on a employé la théorie de pseudopotentiel qui permet de changer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel appelé le pseudopotentiel.

L'obtention des différentes propriétés physiques du composé MgO à l'aide de la méthode du pseudopotentiel, nécessite des paramètres d'entrées pour démarrer le calcul sur le code utilisé; Nous avons utilisé un modèle de pseudopotentiel proposé par Troullier et Martins [49].

Pour un bon test de convergence de l'énergie totale E_T , et les paramètres, on a utilisé différentes énergies de coupure E_{cut} « Cutoff ». La méthode de Monkhorst et Pack [48] avec différents maillages (grilles) $4 \times 4 \times 4$ a été utilisé dans nos calculs pour la description de la zone de Brillouin pour les deux phases B1 et B2. Ces paramètres nous assurent une précision des résultats, notant que cette dernière énergie a été calculée environ 40 Hartree (1 Ha = 2Ry = 27.211396 eV) et 50 Hartree pour les deux phases B1 et B2 respectivement.

III-4. Les Propriétés structurales :

L'optimisation des paramètres structuraux s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du volume V et on minimise cette énergie pour trouver l'ensemble de paramètres optimal. Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [50] est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Les figures (III.3 et III.4) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé MgO dans les deux phases B1 et B2 respectivement.

Les résultats obtenus par la méthode de pseudopotentiels du composé MgO dans les deux phases B1 et B2 sont résumés avec d'autres calculs obtenus par d'autres travaux théoriques et expérimentaux dans le tableau (III-1). On remarque que les résultats obtenus par cette méthode sont en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature.

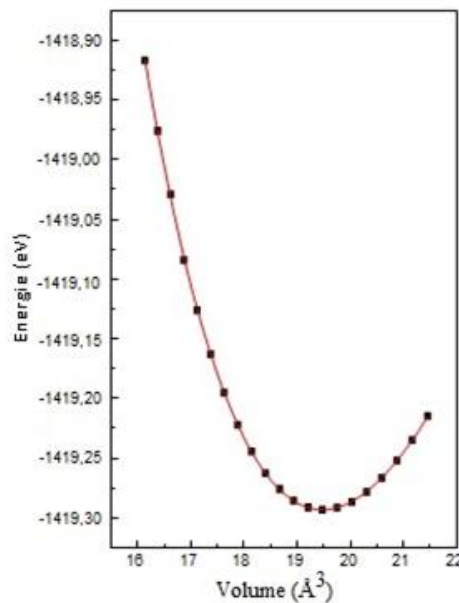


Figure (III.3) : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille pour la phase B1

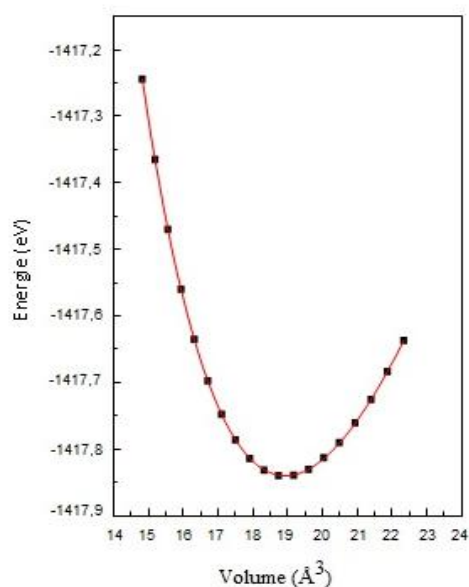


Figure (III.4) : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille pour la phase B2

Tableau (III-1) : Paramètres structuraux à l'équilibre paramètre du réseau a, module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' dans la phase B1 et la phase B2 pour le composé MgO.

MgO	a(Å)	B_0 (Gpa)	B_0'
Notre travail (B1)	4,2876	160,444	3,598
Expérimentale (B1)	4.212 ^a , 4.2 ^b , 4.212 ^c	160 ^a , 156 ^d	4,15 ^a , 4,7 ^d
Autres travail(B1)	4.247 ^e , 4.197 ^f , 4.253 ^g , 4.145 ^h	169.1 ^f , 169 ^g , 150.6 ^h , 178 ⁱ	3.3 ^f , 4.2 ^g
Notre travail (B2)	3,382	143,543	3,613
Expérimentale(B2)	/	/	/
Autre travail (B2)	2.656 ⁱ , 2.661 ^f	152.6 ^f , 140.3 ⁱ	3.4 ^f , 4.1 ⁱ

Ref ^a [51].

Ref ^b [52].

Ref ^c [53].

Ref ^d [54].

Ref ^e [55].

Ref ^f [56].

Ref ^g [57].

Ref ^h [58].

Ref ⁱ [59].

III-5. Les Propriétés électroniques:

Le cristal étant périodique, les paramètres de bande ont la périodicité du réseau réciproque. On appelle les bandes d'énergies permises les niveaux d'énergies qui sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes à travers les électrons qui occupent des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis, ces niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies.

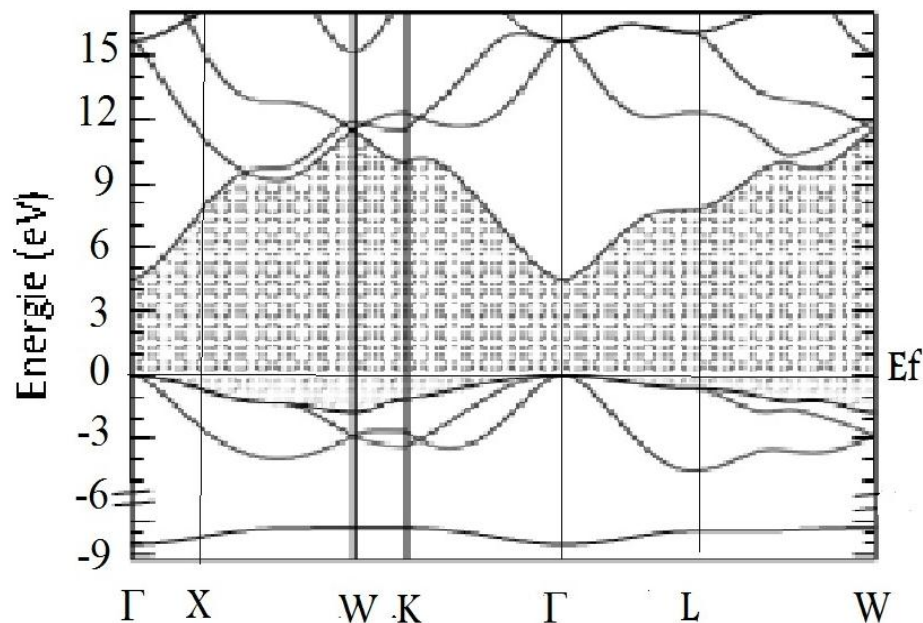


Figure (III.5) : structure de bande du composé MgO pour la phase B1.

La figure (III.5) montre la structure de bande du composé MgO dans la phase B1 aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, cette structure représente qu'il y a un gap entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point de haute symétrie Γ , qui montre un gap direct donné par la valeur 4.881 eV dans le centre de la première Zone de Brillouin tandis que d'autres calculs obtenus avec l'approximation LDA donnent ; par la méthode (LAPW) est : 4.87 eV [60], par l'approche (FP-LAPW) sont : 5.05 eV [9], 4.98 eV [61], et avec la méthode (LMTO) est 4.8 eV [6].

Cette valeur du gap d'énergie qui sépare les deux autres bandes dite la bande interdite, elle traduit la nature de notre composé MgO, cette valeur classe ce composé parmi les matériaux isolants.

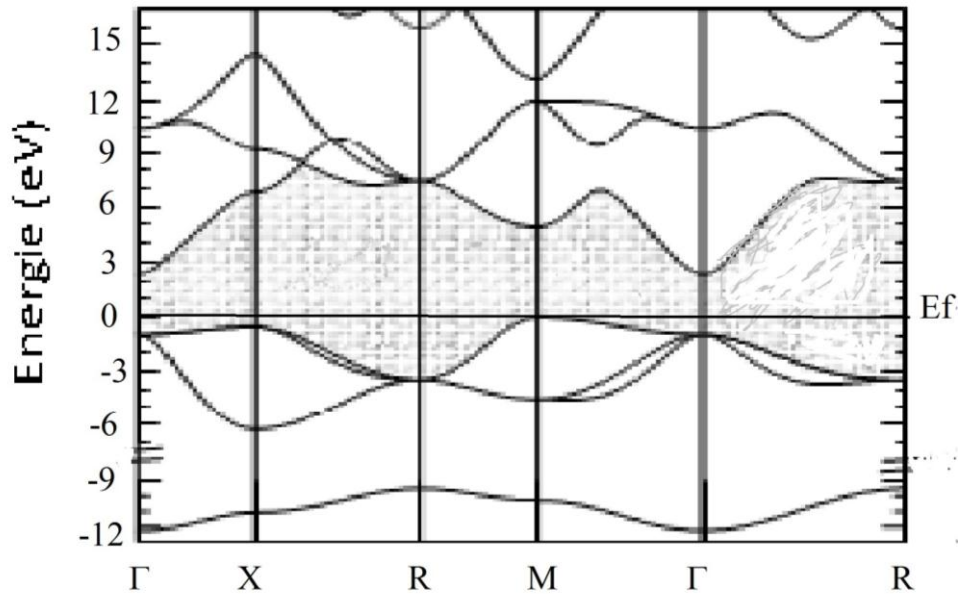


Figure (III.6) : structure de bande du composé MgO pour la phase B2.

La figure (III.6) illustre la structure de bande du composé MgO dans la phase B2 aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, cette structure montre qu'il y a un gap entre le maximum de la bande de valence au point de haute symétrie M et le minimum de la bande de conduction au point de haute symétrie Γ , qui représente un gap indirect donné par la valeur 3.0329 eV, tandis que avec d'autres méthodes comme la méthode (LMTO) est 3.5 eV [59].

Cette valeur du gap d'énergie qui sépare les deux autres bandes dite la bande interdite, elle traduit la nature de notre composé MgO, cette valeur aussi classe ce composé parmi les matériaux isolants.

Conclusion

Dans le travail que nous avons fait, En utilisant la méthode pseudopotentiel couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec le terme d'échange et de corrélation est traité par : l'approximation gradient généralisée (GGA), nous avons étudié les propriétés structural et électroniques pour le composé MgO pour les deux phases B1et B2.

Nous avons cherché à comprendre l'étude des propriétés structurales nous a parmi de déterminer les paramètres d'équilibre ; la constante de réseau le module de compression et sa première dérivé pour les deux phases B1et B2. En minimisant l'énergie totale en fonction de volume, on obtient des valeurs très proches aux autres valeurs expérimentales et théoriques. Pour comprendre la nature des matériaux, on a déterminé l'énergie de gap qui sépare la bande de valence et la bande de conduction. L'étude des propriétés électroniques nous a parmi de dire que Le composes est isolant se caractérise par un large gap direct (Γ - Γ) pour la phase B1, par contre la phase B2 qui se caractérise par un gap indirect (M- Γ).

Références

- [1] G. Chen, R.C. Liebermann, D.J. Weidner, *Science* 280 (1998) 1913.
- [2] T.S. Duffy, T.J. Ahrens, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 529.
- [3] I. Jackson, H. Niesler, in: S. Akimoto, M.H. Manghnani (Eds.), *High pressure Research in Geophysics*, Center for Academic Publications Japan, Tokyo, 1982, p. 93.
- [4] A. Yoneda, *J. Phys. Earth* 38 (1990) 19.
- [5] O.E. Taurian, M. Springborg, N.E. Christensen, *Solid. State. Commun.* 55 (1985) 351.
- [6] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 4.
- [7] Thomas Bredow and Andrea R. Gerson, *Phys. Rev. B*, VOLUME 61, NUMBER 8, 5194 (2000).
- [8] Yun-Dong Guo, Xin-Lu Cheng, Li-Ping Zhou, Zi-Jiang Liu, Xaing-Dong Yang, *Physica B* 373 (2006) 334–340.
- [9] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B* 344 (2004) 334.
- [10] Anderson Janotti, David Segev, and Chris G. Van de Walle, *PHYSICAL REVIEW B* 74, 045202 (2000).
- [11] A. Walsh and S.-H. Wei, *Phys. Status Solidi C* 5, 2326 (2008).
- [12] H. I. BERREZOUG, *MEMOIRE DE MAGISTER, Etude abinitio De La Stabilité Structurale Des Carbures De Métaux De Transition M7C3 (M= Fe, Mn et Cr)*, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN, p (17), (2010-2011).
- [13] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84 361 (1926).
- [14] J. L. Farvaque, *Cours de Théorie Electronique des solides*, 1ère partie, USTL, déc. 1996.
- [15] J. Hafner, *Acta Mater.* 48, 71-92 (2000).
- [16] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Zur Quant en théorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 84, 87 457 (1927).
- [17] A. Ashcroft, Mermin, *Solid States Physics*, Sanders College Publishing, (1980).
- [18] D.R Hartree, *Proc-combridge philos.Sos.*24, 89 (1928).
- [19] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev B*.136. 864 (1964).

- [22] Cottenier, Density functional theory and the family of (LAPW-methods): astep-bystep introduction (2002).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [24] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [25] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [26] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [27] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [28] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [29] A.Barry Kunz Phys.Rev.175, 1147, (1968).
- [30] H.Aourag," pseudopotential method theory and practice", Winter College on Computational condensed matter physics (1995) University of Sidi Bel-Abbes (1995).
- [31] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C.Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod Phys. 64, 1045 (1992).
- [32] D.R.Hamman, M.Schultre and C.Chiang.Phys.Rev.lett, 34.1494(1979).
- [33] D.Vanderbilt, Phys.Rev.B, 41, 7892(1990).
- [34] G.Kresse, D.Joubert, Phys.Rev.B, 59, 1758-1775(1999).
- [35] S.Geodecker.M.Teter and J.Hutter.Phys.Rev.B.54, 1703(1996).
- [36] C.Hartwigsen, S. Geodecker and J.Hutter.Phys.Rev.B.58, 3641(1998).
- [37] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C.Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod.Phys, 64, 1045 (1992).
- [38] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [39] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).
- [40] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [41] T.L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamine, New York (1967).
- [42] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [43] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [44] C.Kittel.Introduction à la physique de l'état solide, (3^{ème} édition), Dunod (1980).
- [45] M.YAHIAOUI, S.DERGAL, thème, Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base d'Azote, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN, p(10), (2012-2013).
- [46] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanesse, L.

- Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* 25,478 (2002).
- [47] X. Gonze, B. Amadond, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onidab, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Computer Physics Communications* 180, 2582-2615 (2009).
- [48] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan, *Z. Kristallogr* 220,558-562 (2005).
- [49] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13, 5189 (1976).
- [50] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390, 1944.
- [51] Y. Fei, *Am. Mineral.* 84 (1999) 272.
- [52] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structure*, Wiley, New York, 1963, p. 88.
- [53] S. Spezial, C.S. Zha, T.S. Duffy, R.J. Hemley, H.K. Mao, *J. Geophys. Res.* 106 (2001) 515.
- [54] H.K. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* 84 (1979) 4533.
- [55] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 62, 1660 (2000).
- [56] B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, S. Baroni, *Phys. Rev. B* 61, 8793 (2000).
- [57] A.R. Oganov, and P.I. Dorogokupets, *Phys. Rev. B* 67, 224110 (2003).
- [58] S. Limpijumnong and W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B*. 63, 104103 (2001).
- [59] A.Schleife, F.Fuchs, J.Furthmuller, et F.Bechstedt.*Phys. Rev.*B73, 245212, (2006).
- [60] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, and Honggang Ye, *Phys Rev B* 77, 245209 (2008).
- [61] V.S. Stypanyuk, A. Szasz, B.L. Grigorenko, O.V. Farberovich, A.A. Kastnelson, *Phys. Status Solidi B* 155, 179 (1989).