

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire
Présenté par :

Mr. AZZAZ Ahmed

Master

Filière : Chimie
Spécialité: chimie Physiques des Matériaux

Sujet :

Etude du premier principe des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques de l'oxyde de magnésium (MgO).

Présenté le :

Devant le jury:

| | | | |
|----------------------|-------|-------------|-----------|
| Mme. M. DRISSI | M.C.A | Président | U. Tiaret |
| Mr. M. BOUSMAHA | M.C.B | Examinateur | U. Tiaret |
| Mr. M. A. BEZZERROUK | M.C.B | Examinateur | U. Tiaret |

Remerciements

*En premier lieu, nous tenons à remercier vivement mon directeur de mémoire **Dr. BEZZERROUK Mohamed Amine** d'avoir accepté et supporté la charge de m'encadrer et de son soutien moral pendant la réalisation de ce modeste travail.*

*Je remercie sincèrement **Dr. DRISSI Mokhtaria** maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret qui a bien voulu présider le jury et **Dr. BOUSMAHA Mohamed** maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissances à tous les enseignants de la faculté des sciences de la matière, en particulier qui nous ont enseignés A tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail

DEDICACE

«La patience est un arbre dont les racines sont amères et les fruits très doux »

Je dédie ce travail :

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

**** A mon père :***

Papa, j'aurais aimé que tu sois là aujourd'hui à côté de moi. Mais **ALLAH** ne l'a pas voulu. Ce travail est le fruit des sacrifices consentis à mon égard. Je ne t'oublierai jamais. Que **ALLAH** t'accorde son paradis.

**** A ma mère :***

Ce travail est le fruit de tes prières et de tes encouragements. Trouves en une première récompense à toutes les souffrances endurées. Merci pour ton amour. Que **ALLAH** te donne longue pour que tu puisses profiter des fruits de l'arbre que tu as planté

**** A toute ma famille et tous mes amis***

**** A tous ceux que j'aime***

A vous tous que je n'ai pu citer, sachez que ce travail est aussi le vôtre

AZZAZ AHMED

Sommaire

Introduction générale ----- 1

Chapitre I

Généralités sur L'oxyde de magnésium (MgO)

| | |
|---|----|
| 1. Introduction ----- | 3 |
| 2. Production et application----- | 4 |
| 3. 3. Propriétés du MgO ----- | 5 |
| 4. 3.1 Propriétés structurales----- | 5 |
| 5. 3.2 Propriétés électroniques ----- | 6 |
| 6. 3.3. Propriétés optiques----- | 8 |
| 7. 3.4. Propriétés thermodynamiques----- | 8 |
| 8. 4. Applications de l'oxyde de magnésium (MgO)----- | 9 |
| 9. Références ----- | 10 |

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

| | |
|---|----|
| II.1 Introduction----- | 11 |
| II.2 L'équation de Schrödinger----- | 12 |
| II.3 Approximation de Born-Oppenheimer----- | 13 |
| II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock----- | 14 |
| II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité ----- | 16 |
| II.5.1 Les débuts de la théorie de la fonctionnelle de densité----- | 17 |
| II.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité ----- | 18 |
| II.5.3 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)----- | 18 |
| II.6 Equations de Kohn et Sham ----- | 19 |

| | |
|---|----|
| II.7 Résolution de l'échange et de corrélation----- | 20 |
| II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)----- | 20 |
| II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA) ----- | 21 |
| II.7.4 Approximation de Hedin et Lunfqvist ----- | 22 |
| II.8 Le théorème de Khon et Hohneberg ----- | 23 |
| II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule ----- | 23 |
| II.10 La self consistance dans les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité----- | 24 |
| II.11Méthodes de calculs----- | 25 |
| II.12 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)----- | 26 |
| II.12.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (APW) ----- | 26 |
| II.12.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ----- | 28 |
| II.13 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) ----- | 29 |
| II.14 Développement en orbitales locales ----- | 30 |
| II.14.1 La méthode LAPW+LO ----- | 30 |
| II.14.2 La méthode APW+lo----- | 31 |
| II.15 Le concept de la méthode FP-LAPW ----- | 32 |
| II.16 Le code de calcul Wien2k ----- | 32 |
| Références ----- | 35 |

Chapitre III

Résultats et Discussions

| | |
|----------------------------------|----|
| III.1 Introduction----- | 38 |
| III.2 Les détails de calcul----- | 38 |
| III.2.1 Structure NaCl ----- | 39 |

| | |
|--|-----------|
| III.4. Propriétés structurales----- | 40 |
| IV.4.1 Paramètres structurels----- | 41 |
| III.5 Propriétés électroniques ----- | 43 |
| III.5.1 Bandes d'énergie ----- | 43 |
| III.5.2 Structure de bandes d'énergie ----- | 44 |
| III.5.3 Les densités d'états ----- | 45 |
| III.6. Propriétés optiques | |
| III.6.1 La fonction diélectrique----- | 48 |
| III.6.2 L'indice de réfraction et coefficient d'extinction----- | 50 |
| III.7. Propriétés thermodynamiques ----- | 52 |
| III.7.1 L'entropie (S) ----- | 53 |
| III.7.2 La température de Debye (θ_D)----- | 54 |
| III.7.2 Le coefficient de dilatation thermique (α)----- | 54 |
| Référence----- | 56 |

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Fig 1.1: Poudre blanche du MgO..... | 01 |
| Fig 1.2: Structure cristalline du MgO..... | 04 |
| Figure 1.3 : Bande de valence de MgO | 05 |
| Fig 1.4 : Intensité en fonction de la longueur d'onde..... | 06 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure II.1. Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité..... | 23 |
| Figure II.2. Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle..... | 24 |
| Figure II.3. Structure du code Wien2k..... | 32 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III.1 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1)..... | 40 |
| Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du MgO dans la structure NaCl avec l'approximation LDA. | 41 |
| Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du MgO dans la structure NaCl Avec l'approximation GGA..... | 42 |
| Figure III.4 : Première zone de Brillouin d'un réseau CFC | 43 |
| Figure III.5 : Structure de bandes du MgO, dans la structure NaCl en utilisant la GGA..... | 44 |
| Figure III.6 : Structure de bandes du MgO dans la structure NaCl en utilisant la LDA..... | 44 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.7 : Densité d'états totale du MgO dans la phase NaCl obtenue par la GGA..... | 46. |
| Figure III.8 : Densité d'états partielles du Mg (a) et O (b) obtenue par GGA..... | 46 |
| Figure III.9 : Densité d'états totale du MgO dans la phase NaCl obtenue par la LDA..... | 47 |
| Figure III.10 : Densité d'états partielles du Mg (a) et O (b) obtenue par LDA..... | 47 |
| Figure III.11: La partie réelle en fonction de l'énergie pour MgO par LDA et GGA..... | 49 |
| Figure III.12: La partie imaginaire en fonction de l'énergie pour MgO par LDA et GGA..... | 50 |
| Figure IV.13: Variation d'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour MgO..... | 51 |
| Figure III.14: Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour MgO..... | 52 |
| Figure III.15. Variation de l'entropie (S) du MgO en fonction de la température pour différentes Pressions..... | 53 |
| Figure III.16. Variation de la température de Debye (θ_D) du MgO en fonction de la température pour différentes pressions..... | 54 |

Chapitre I

Généralités sur L'oxyde de magnésium

(MgO)

1. Introduction

L'oxyde de magnésium (MgO), ou magnésie, est un minéral solide hygroscopique blanc qui se produit naturellement comme periclase et est une source de magnésium. Il a une formule empirique de MgO et consiste en un treillis d'ions Mg^{2+} et d'ions O^{2-} maintenus ensemble par liaison ionique. L'hydroxyde de magnésium se forme en présence d'eau ($MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$), mais il peut être inversé en le chauffant pour séparer l'humidité.



Fig 1.1: Poudre blanche du MgO

L'oxyde de magnésium était historiquement connu sous le nom de magnésie alba (littéralement, le minéral blanc de magnésie d'autres sources donnent la magnésie alba comme $MgCO_3$), pour le différencier de la magnésie negra, un minéral noir contenant ce qui est maintenant connu comme le manganèse.

Alors que l'oxyde de magnésium se réfère normalement au MgO , le peroxyde de magnésium MgO_2 est également connu sous le nom de composé. Selon la prédiction de la structure cristalline évolutive, [1] MgO_2 est thermodynamiquement stable à des pressions supérieures à 116 GPa (gigapascals), et un sous-oxyde semi-conducteur totalement nouveau Mg_3O_2 est thermodynamiquement stable au-dessus de 500 GPa. En raison de sa stabilité, le

MgO est utilisé comme système modèle pour étudier les propriétés vibrationnelles des cristaux [2].

2. Production et application

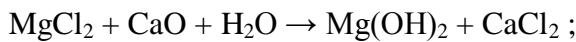
La majeure partie de l'oxyde de magnésium est actuellement obtenue soit à partir de carbonate de magnésium $MgCO_3$ qui constitue certains minéraux tels que la magnésite, soit à partir de chlorure de magnésium que l'on extrait de l'eau de mer ou de saumures souterraines.

La première voie utilise une simple calcination : le carbonate de magnésium chauffé de 700 à 1 000 °C se décompose en oxyde de magnésium et en dioxyde de carbone :

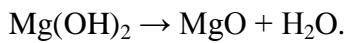


La deuxième voie met en jeu deux étapes :

- on précipite l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ par ajout de chaux à une saumure concentrée en chlorure de magnésium :



- la calcination de l'hydroxyde de magnésium ainsi obtenu fournit l'oxyde de magnésium :

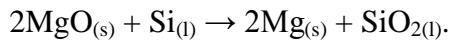


Les propriétés de la magnésie obtenue dépendent grandement de la température à laquelle on réalise la calcination :

- entre 700 °C et 1 000 °C, on obtient un produit qui entre dans une grande variété d'applications industrielles, par exemple comme pigment pour les peintures, charge pour le papier et certains matériaux synthétiques, agent de neutralisation.
- entre 1 000 °C et 1 500 °C, on obtient un produit chimiquement moins réactif qui convient bien aux applications qui exigent une dégradation lente : engrais, suppléments alimentaires pour le bétail ;
- entre 1 500 °C et 2 000 °C, la magnésie obtenue est dite « frittée » et elle est particulièrement stable même à très haute température. Elle trouve ses principales utilisations comme matériau réfractaire : briques pour la construction de fours,

revêtement interne des creusets utilisés en métallurgie, produit ignifugeant pour l'industrie du bâtiment.

- L'oxyde de magnésium sert aussi de matière première pour la préparation de sels tels que les nitrates et sulfate de magnésium. Il est aussi utilisé pour l'obtention industrielle du magnésium. Il est alors réduit dans un four électrique à 1100 °C en présence de silicium selon la réaction :



- L'oxyde de magnésium trouve aussi une utilisation en thérapeutique comme antiacide, pour calmer les brûlures d'estomac.
- À noter que la magnésie blanche correspond au carbonate de magnésium appelée de manière abusive « magnésie » par les sportifs comme les gymnastes, les grimpeurs et les culturistes. La magnésie calcinée correspond à l'oxyde de magnésium. Le terme magnésie est en principe réservé à l'oxyde de magnésium même si certains milieux sportifs utilisent ce terme pour le carbonate de magnésium.
- L'oxyde de magnésium est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire et réglementé sous le numéro E530. C'est un anti-agglomérant [3].

En médecine, l'oxyde de magnésium est utilisé pour le soulagement des brûlures d'estomac et l'estomac aigre, comme un antiacide, supplément de magnésium, et comme un laxatif à court terme. Il est également utilisé pour améliorer les symptômes de l'indigestion. Les effets secondaires de l'oxyde de magnésium peuvent inclure des nausées et des crampes. [4] En quantités suffisantes pour obtenir un effet laxatif, les effets secondaires d'une utilisation à long terme incluent les entérotolites qui entraînent une obstruction intestinale [5].

3. Propriétés du MgO :

3.1 Propriétés structurales

L'oxyde de magnésium est un cristal ionique. L'oxyde de magnésium a une structure comparable à celle du chlorure de sodium. [6] Cela se traduit par

- Un réseau d'anion oxygène formant une structure de type cubique à faces centrées
- Un réseau de cation magnésium occupant l'ensemble des sites octaédriques.

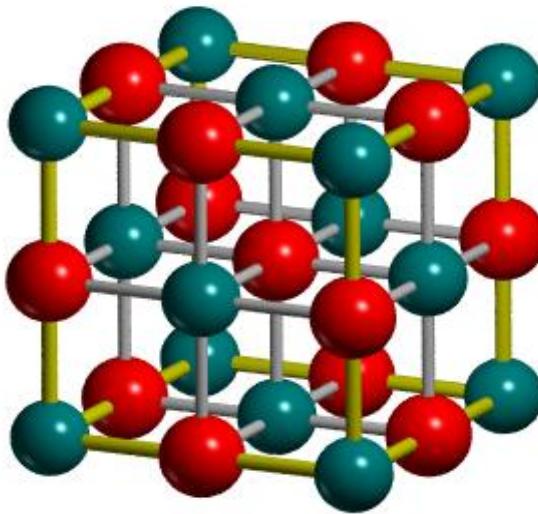


Fig 1.2: Structure cristalline du MgO

L'oxyde de magnésium est un matériau modèle des cristaux ioniques car la faible électronégativité du magnésium, et la forte électronégativité de l'oxygène font que la structure de l'oxyde de magnésium peut s'expliquer quasi uniquement grâce à des interactions entre des particules ponctuelles chargées [7].

La surface de l'oxyde de magnésium la plus stable dans le vide est obtenue en réalisant une coupe selon le plan cristallographique (100). Les particules d'oxyde de magnésium produites par combustion du magnésium métallique présentent d'ailleurs une forme cubique révélatrice de la présence de ces plans. Néanmoins, en présence d'eau, la surface de l'oxyde de magnésium est couverte d'ions hydroxyles qui stabilisent les plans (111) [8].

3.2 Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau.

La bande de valence du MgO est composée de deux structures P_1 et P_2 séparées d'environ 3.3 eV qui correspondent à la densité d'états de la bande de valence du MgO [9]. La comparaison du spectre expérimental avec des calculs de densité d'état (*VBDOS* : *Valence Band Density Of States*) menés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation GW pour tenir compte des effets de corrélation, montre un très bon accord

pour la forme spectrale de la bande de valence du MgO et la distance entre les structures P_1 et P_2 (figure 1.3.). La bande de valence que nous avons obtenue en UPS est également très similaire au spectre XPS de la bande de valence d'un cristal de MgO mesuré à haute résolution (450 meV de résolution expérimentale) par P. D. C. King *et al.*

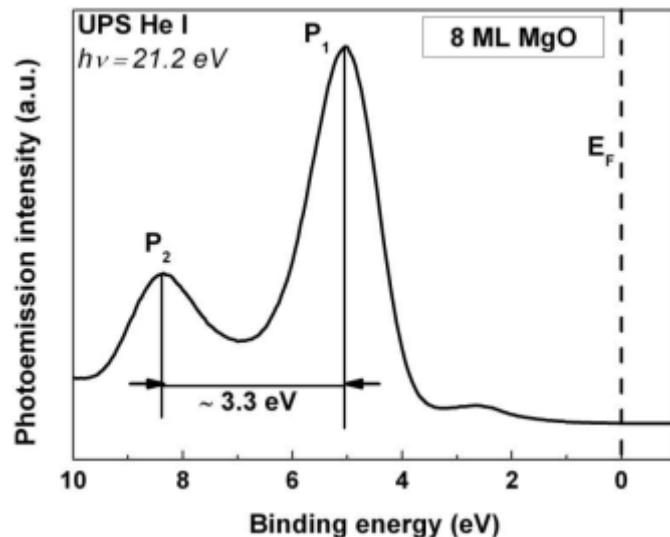


Figure 1.3 : Bande de valence de MgO excité en He I en incidence normale. Les structures P_1 et P_2 séparées par 3.3 eV

On remarque toutefois, dans la figure 1.3, la présence d'une faible structure dans la bande interdite du MgO autour de 2-3 eV d'énergie de liaison. Cette structure peut être attribuée à des états de défauts associés à des lacunes d'oxygène et/ou de magnésium dans la couche de MgO

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour MgO , le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, MgO possède un gap direct

- Arrangement d'ions alternativement positifs et négatifs. (Chaque ion positif est entouré d'ions négatifs, les ions négatifs sont plus gros que les ions positifs)
- Force d'attraction électrostatique de Coulomb entre sphères chargées.
- L'attraction de Coulomb entre des ions de signe opposé est plus forte que la répulsion de Coulomb entre ions de même signe (quand ils se touchent).

- Tous les électrons sont liés à l'isolant électrique jusqu'à haute température, faible conductivité par diffusion ionique, intrinsèque ou extrinsèque. [10]

3.3. Propriétés optiques

Par voie optique, les modes ns à mi-hauteur (FWHM) donnent une indication de la rugosité de surface, qui est en accord avec les valeurs trouvées en AFM (RMS= 0,5 nm ($\Delta\theta = 0; 13^\circ$)). Une rugosité plus importante est constatée pour le substrat de Si (RMS= 2 nm), également visible sur le spectre optique ($\Delta\theta = 0; 18^\circ$)

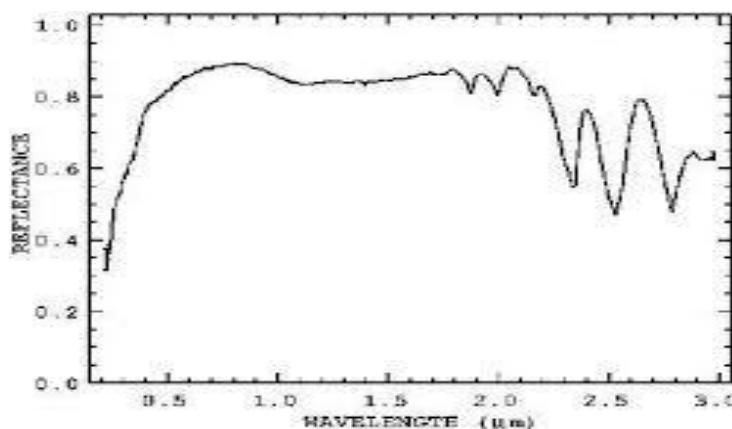


Fig 1.4 : Intensité en fonction de la longueur d'onde

- Transparent dans le visible ou le proche IR.
- La première absorption correspond à l'énergie nécessaire à casser une liaison ionique (plusieurs eV)
- Absorbant dans l'UV ou le bleu avec possibilité de dissociation (AgBr bromure d'argent utilisé en photographie argentique).

3.4. Propriétés thermodynamiques

Les enthalpies de formation ont été obtenues par calorimétrie de dissolution haute température (975 K) dans un solvant de borate de plomb (Bochum, Allemagne). Les enthalpies de formation de la dissakisite et de la britholite ainsi déterminées sont respectivement égales à $-6998,0 \pm 8,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $-7305,0 \pm 14,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La chaleur spécifique (C_p) de la monazite à basses températures [20-300 K] et pression atmosphérique a été mesurée par calorimétrie adiabatique (Orsay-France) permet d'extraire une valeur de la troisième loi d'entropie de $104,9 \pm 1,6 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Les chaleurs spécifiques (Cp) entre 143 et 723 K ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Perkin Elmer, Kiel, Allemagne). Les résultats de la monazite sont en bon accord avec les valeurs préexistantes dans le littérature. Les enthalpies de formation obtenues par des cycles de dissolution avec du La(OH)₃ montrent que celui-ci offre une alternative séduisante pour remplacer le La₂O₃ dont la dissolution demeure problématique dans le borate de plomb à 975 K.

Les données acquises ont été introduites dans la base de Berman (1988), afin de modéliser les équilibres naturels. Les réactions calculées dans le système chimique La₂O₃-CaO-MgOAl₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O confirment l'existence d'un champ de la monazite à basse température.

4. Applications de l'oxyde de magnésium (MgO)

L'oxyde de magnésium est classé comme excellents isolant électrique. A la température ambiante sa conductivité électrique est $< 10^{-20} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Parmi les applications du MgO :

- Son utilisation comme substrat pour la production des couches minces et en particulier les couches supraconductrices.
- il est utilisé aussi dans les emballages d'isolation des déchets d'installation nucléaires.
- Dans le domaine optoélectronique [11].
- On trouve son intérêt principal dans l'enregistrement optique sur le disque compact enregistrable [12.13].

Références :

- [1] Zhu, Qiang; Oganov A.R.; Lyakhov A.O. (2013). "Novel stable compounds in the Mg-O system under high pressure." (PDF). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15: 7696–7700
- [2] Mei, AB; O. Hellman; C. M. Schlepütz; A. Rockett; T.-C. Chiang; L. Hultman; I. Petrov; J. E. Greene (2015). "Reflection Thermal Diffuse X-Ray Scattering for Quantitative Determination of Phonon Dispersion Relations.". *Physical Review B*. 92 (17): 174301.
- [3] Codex Alimentarius (1989) Noms de catégorie et système international de numérotation des additifs alimentaires [archive] CAC/GL 36-1989, p. 1-35.
- [4] Magnesium Oxide. MedlinePlus. Last reviewed 02/01/2009
- [5] Tatekawa Y, Nakatani K, Ishii H, et al. (1996). "Small bowel obstruction caused by a medication bezoar: report of a case". *Surgery today*. 26 (1): 68–70.
- [6] J. Angenault .Symétrie & structure; Vuibert, 2001
- [7] Masanori, Molecular dynamics study of the structural and thermodynamic properties of MgO crystal with quantum correction, *J. Phys. Chem.*, 91, 1989, 489-494
- [8] R. Hacquart; Jupille, J. *Journal of Crystal Growth* 2009, 311, 4598–4604
- [9]
- [10]
- [11] Quananta, F Valentini, *Appl.Phys. Lett.* 70 2230 (1970).
- [12] The Bleu Laser diode. Springer. ISBN 3-540 -61590-3 Nakamura.S et Fascol.G (1997).
- [13] Levi .BG GaN Laser diode Brightens HOopes four a longlived, Short-wavelengh Device, *Physics today*, av. 1996 : 18 (20).

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode des ondes planes

augmentées linéarisées

II.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce Chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie est consacrée sur l'équation de Schrödinger et sa résolution.
- La deuxième partie est consacrée sur la présentation des différentes méthodes de calcul.

II.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, l'exemple la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques[1]. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes, appelée fonction d'onde.

Cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.1})$$

Ou:

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
- i désigne le nombre imaginaire pur fondamental,
- \vec{r} le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r .
- $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.
- m la masse de la particule.

Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; dès lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions fondamentales dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisée.

L'équation (II.1) ne se démontre pas à proprement parler : construite sur la base d'arguments heuristiques, largement inspirée par l'analogie remarquée des 1828 par Hamilton entre Optique et Mécanique, la validité de cette équation se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses : à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute la théorie dont l'équation (II.1) est la pierre angulaire [2].

L'énergie interne E peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

Où \hat{H} est l'opérateur d'Hamilton, E l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde totale du système. Pour un système composé de N ions de \vec{R}_j coordonnées de charge Z_j , de masse M_j et de n électrons de \vec{r}_i coordonnées et de masse m_i , l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.3})$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons et que les termes suivants désignent les énergies potentielles d'interaction coulombienne électron-électron (v_{e-e}), ion - ion (v_{N-N}), et électron-ion (v_{e-N}) respectivement.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Où $x = (\vec{r}, \sigma)$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons et $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ la fonction d'onde électrons/ions.

L'équation (II.4) permettant de calculer l'énergie interne du système constitue un problème à $(N + n)$ corps. Sa résolution n'est possible analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement pour un nombre très restreint de particules (en considérant les moyens de calcul actuels). La suite de ce paragraphe aura donc pour objet de présenter les approximations raisonnables permettant la résolution de ce problème.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées

par le mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion). La fonction d'onde $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Ou $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique et $\chi(\vec{R})$, celle des ions.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux des atomes fixes dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ de l'état fondamental. Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,N} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{x}, \vec{R}) = \epsilon_n(\vec{R}) \psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Les solutions de l'équation (II.6) représentent les énergies ϵ_n des états électroniques n . Ces dernières dépendent des positions \vec{R} des ions (ici considérées comme des paramètres extérieurs) et pour une configuration atomique donnée, les électrons sont censés se trouver dans leur état fondamental qui correspond à l'énergie ϵ_0 du système (approximation adiabatique).

Cette approximation permet de réduire le problème de $(N + n)$ corps à un problème à n électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu.

Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes plus récentes utilisées surtout en chimie du solide.

Les écoles « Hartree » et « Hartree-Fock », même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, reposent sur une vision différente. Dans Hartree-Fock, l'élément central est la fonction d'onde mono-électronique.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II.7})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (II.6) est alors transformée en un système d'équations monoélectronique :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(x, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(x, \vec{R}) \quad (\text{II.8})$$

Où $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants,

$$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \text{ est le potentiel associé à l'interaction coulombienne}$$

avec les autres électrons du gaz (appelé "potentiel de Hartree") et v_{e-N} celui avec les ions. Le fait d'écrire une relation telle que (II.8) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on la trouvera non nulle. La méthode de Hartree-Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous le nom de "échange".

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde Ψ peut-être écrite sous forme d'un déterminant de Slater:

$$\Psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car Ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II.6) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \phi_j(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant un terme d'échange (dernier terme de l'équation (II.10)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de l'équation (II.8) et celle déterminée à partir de l'équation (II.10) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans le modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de l'équation(II.10) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde polyélectronique.

La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité moins coûteuse.

II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "DensityFunctional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn[3], Kohn et Sham[4]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de fonctionnelle de la densité due à Hohenberg et Kohn 1964 [5] est améliorée en 1965 par Kohn et Sham[6], son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron, elle décrit le comportement des électrons fortement liées en présence du

champ électrostatique des ions. Ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local.

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électroniques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [7], [8]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [9]. En réalité, l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance interatomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique,

L'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très l'égard. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [10],[11], [12], ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires.

II.5.1 Les débuts de la théorie de la fonctionnelle de densité

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 [13], et Fermi [14].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamental pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure

électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham[15].

Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

II.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation (II.11) est obtenue par Hartree en 1928 [16]. :

$$H = T_e(\rho) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II.11})$$

En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \Psi_i \quad (\text{II.12})$$

Le terme Φ_i étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\Psi_j|^2 \quad (\text{II.13})$$

En 1930 Fock[17] a montré que les solutions de ce Hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il a proposé d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après [18] s'écrit :

$$V_X \Phi_i(r) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Phi_j(r') \Phi_i^*(r') \Phi_j^*(r)}{|r-r'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (\text{II.14})$$

Où $*$ dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car outre l'approximation du champ moyen elle n'inclut aucun terme de corrélation électronique (explicité ci-après).

II.5.3 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle ne fait pas d'autres approximations que celle énoncée plus haut et stipule que les propriétés de l'état fondamental d'un système sont entièrement déterminées par la fonction de densité électronique $\rho(r)$ qui minimise l'énergie du système.

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn[19] qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(r, t)$ et celui des densités $\rho(r)$ minimisant l'équation (II.11).

En conséquence obtenir la densité $\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.11) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II.15})$$

$$= \int [T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{II.16})$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de $V_{\text{ext}}(r, R)$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{\text{ext}}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}} dr \quad (\text{II.17})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F[\rho]$.

II.6 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [4] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r-r'|} d^3 r' d^3 r \quad (\text{II.19})$$

- T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{\text{eff}} = (V_H + V_{XC} + V_{\text{ext}})[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

L'Hamiltonien s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

La densité d'états s'écrit alors :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.22})$$

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial n(r)} \quad (\text{II.23})$$

$$= (V_{ee} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (\text{II.24})$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations (II.20), (II.21) et (II.22) sont appelées équations de Kohn-Sham.

II.7 Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{XC} .

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [18] est celle de la densité locale (LDA). Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.25})$$

Où $E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock (équation (II.25)) et $[\rho(r)]$ l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.26})$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont étées faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder[20]; et par Hedin-lindqvist (1972) [21]. D'autres travaux tels [18] ou [22] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)

L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{II.27})$$

Cette fois encore, il existe de très nombreuses versions de f . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans lesquels la densité électronique varie fortement.

II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

Ce qui donne:

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II.29})$$

Pour l'énergie $\varepsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est: $\left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique, Il y a deux cas :

1. Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II.30})$$

2. Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423 \left[\frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334)^2} \right] \quad (\text{II.31})$$

II.7.4 Approximation de Hedin et Lunfqvist

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3}{4\pi a r_s} e^2 \quad (\text{II.32})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante:

$$\frac{4\pi}{3} (r_{sa\beta}) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.33})$$

Donc le potentiel d'échange devient alors :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II.34})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante:

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} [(1 + x^3)] \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{II.35})$$

Ou $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (\text{II.36})$$

Malgré l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais certains cas on peut remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [23], [24].

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (\text{II.37})$$

Donc, en gardant la même expression que la LDA, et on remplace le terme ε_{xc} par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (Perdew et Wang (1992) [25]; Singh et Ashkenazi (1992) [26]; Korling et Haglund (1992) [27]; Perdew, Brouke, et Ernzerhof (1996) [28].

II.8 Le théorème de Khon et Hohneberg

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ et la densité locale de charge $\rho(r)$ définie par:

$$\Phi(r) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\Phi|^2 d\tau 0 \quad (\text{II.38})$$

Il s'ensuit que la fonction d'onde est une fonctionnelle dépendant uniquement de $\rho(r)$ et donc que $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ également. Ainsi:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-i}[\rho] + E_H[\rho] + E_X[\rho] + E_{i-i}[\rho] \quad (\text{II.39})$$

Où T est l'énergie cinétique, E_{e-i} le terme d'interaction électron-ion, E_X le terme d'échange d'origine purement quantique, E_H le terme d'interaction électronique classique et E_{i-i} le terme d'interaction ion-ion.

Si chaque fonctionnelle intervenant dans l'expression précédente est connue, nous pouvons alors calculer l'énergie fondamentale par la méthode variationnelle, c'est à dire en minimisant la fonctionnelle.

$$G[\rho] = E[\rho] - \mu(\int \Phi(r) d^3r - M) \quad (\text{II.40})$$

Ou nous avons introduit multiplicateur de Lagrange μ (appelé potentiel chimique) pour tenir compte de la contrainte :

$$M = \int \Phi(r) d^3r \quad (\text{II.41})$$

II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Kohn et Sham; afin de contourner la difficulté à écrire les termes E_X et T comme des fonctionnelles de la densité $\Phi(r)$, vont introduire un système de particule équivalent, sans interaction, et dont l'état fondamental est caractérisée en tout point par la même de la forme:

$$H_S = \sum_j -\frac{1}{2\Delta_j} + V_{\text{eff}}(r_j) \quad (\text{II.42})$$

Ou nous avons fait apparaître le potentiel extérieur V_{eff} .

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelle. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer électronique en tout point de l'espace. Les orbitales de Kohn-Sham sont décrites par:

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.43})$$

Ou ϕ_α sont les fonctions de base, et les $C_{i\alpha}$ sont 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'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule ionique :

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.44})$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées, ρ , V_H , V_{XC} sont données par l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement).

II.10 La self consistance dans les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La nouvelle densité de charge ρ_{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 occupée:

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.45})$$

i représente la i^{eme} itération, α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

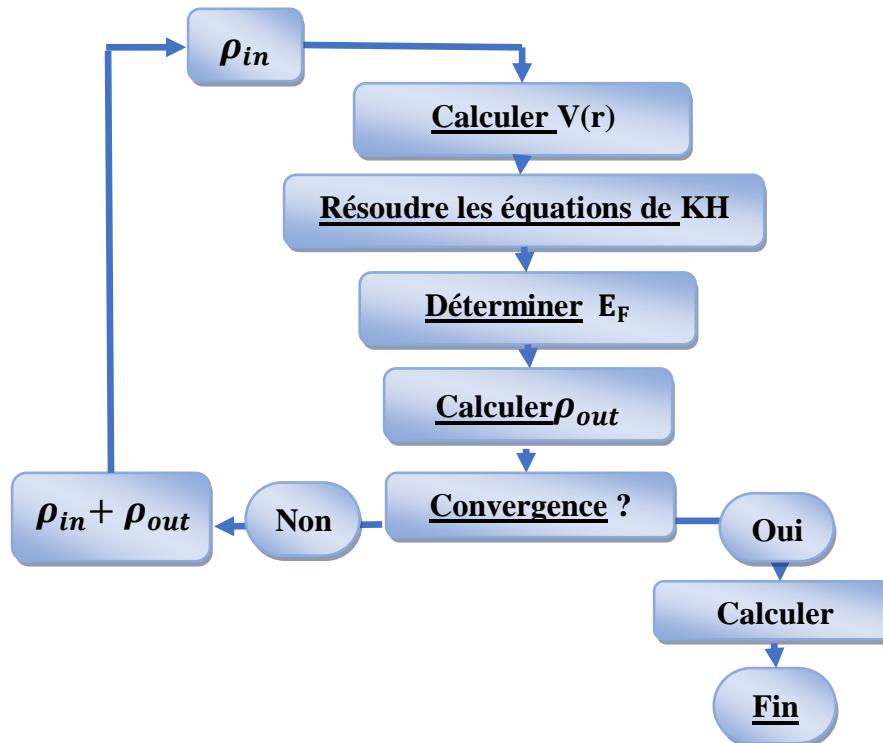


Figure II.1.Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.11 Méthodes de calculs

On peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29],[30] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [30],[31] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [32] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [33],[34] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [35]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.12 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (LinearizedAugmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [32],[36],[37]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.12.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [38]. Il introduit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd’hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l’APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d’onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l’intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d’onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d’onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l’équation de Schrödinger à l’intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).

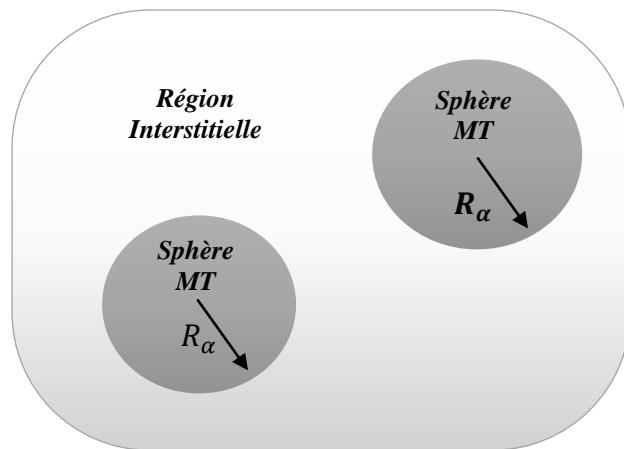


Figure II.2. Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW
Région « Muffin-Tin », Région interstitielle

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Où : R_α est le rayon de la sphère MT.

Ω est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.47) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [37] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.48})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.48) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l!}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.49})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent

ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.49). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [38] et par Andersen [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP- LAPW.

II.12.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.48) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.50})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de

bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.52})$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [39] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [40] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

II.13 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est pas satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW,

alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.14 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [41], [42] et les métaux de transition [43], [44]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.14.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [40] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.14.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [45] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l. En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [46].

II.15 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full PotentialLinearizedAugmented Plane Waves (FP-LAPW)) [47] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.56})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

II.16 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Ce code consiste en différents programmes indépendants figure (II.3) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes.

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

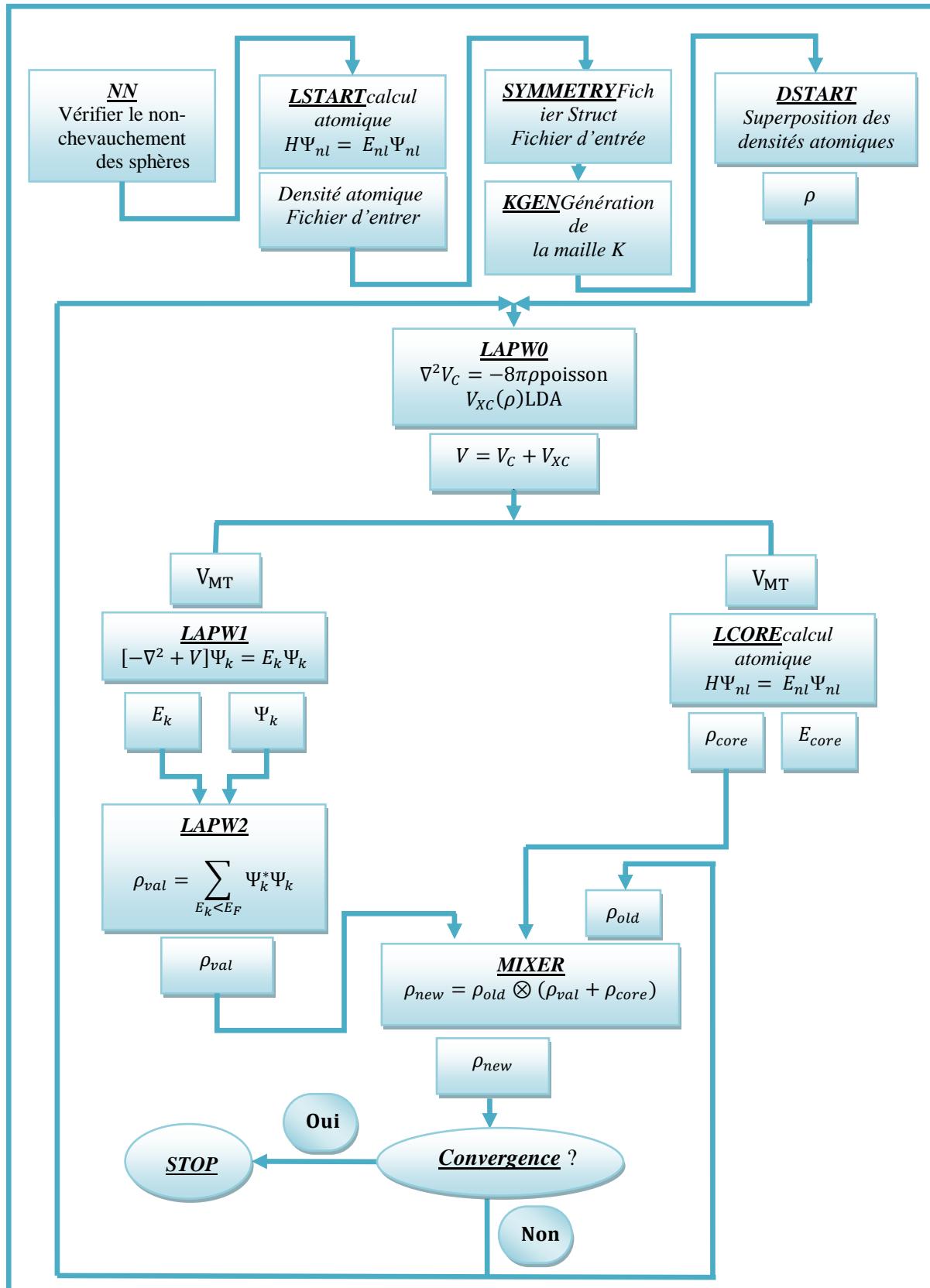


Figure II.3.Structure du code Wien2k.

Références :

- [1] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [2] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B(1964) 864.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 : A (1965) 1133.
- [5] T.L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamine, New York (1967).
- [6] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24 (1981) 864
- [7] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [8] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moino, M. Ceperley, G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 69 (1995).
- [9] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [10] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela and D.R. Salahud, Int. J. Quantum Chem. S 29 (1995) 61.
- [11] V. Ozolin, M. Korling. Phys. Rev. B48 (1993) 18304.
- [12] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umringar, Phys. Rev. B10(1994) 14947.
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23(1927) 542.
- [14] E. Fermi, Z. Phys. Rev. (1951) 53.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140(1965) 1133.
- [16] D.R. Hartree : Proc. Cambridge Philos. Soc 24 (1928) 89.
- [17] V. Fock: Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126.
- [18] J.P. Perdew, A. Zunger: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23(10)(1981) 5048.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn: Inhomogenous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, (1964).
- [20] D.M. Ceperley, B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7) (1980) 566.

- [21] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4 (1980) 2064.
- [22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jacjkson, M. R. Perderson, D. J. Sigh, and F.Olhais, Phys. Rev. B46(1992) 6671.
- [23] D. J. Singh and J. Ashkenazi, Phys. Rev. B46 (1992) 11570.
- [24] M. Karling and J. Haglund, Phys. Rev. B45 (1992) 13293.
- [25] J.P. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig(AkademieVerlag, Berlin, 1991).
- [26] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lette77 (1992) 3865.
- [27] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley& Sons, 8 ed(2005).
- [28] H.J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations'Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [29] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [30] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [31] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [32] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [33] J. Korringa, Physica 13 (1947) 392.
- [34] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124 (1961) 1786.
- [35] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [36] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964) 35.
- [37] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [38] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [39] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [40] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [41] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44(1991) 7451.
- [42] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42(1990) 8858.
- [43] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43(1991) 1441.

- [44] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46(1992) 5849.
- [45] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114(2000) 15.
- [46] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [47] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212 (1979) 662.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

La communauté scientifique des matériaux est souvent confrontée au problème de la conception lié à la sélection des matériaux. Il peut s'agir de concevoir une superstructure pour un bâtiment, un filtre de raffinerie, un circuit intégré ou un emballage de produits alimentaires. Les ingénieurs et les scientifiques des matériaux sont les experts en matière du choix du matériau adéquat ou, à défaut de solution existante, de conception d'un nouveau matériau sur mesure.

Pour cela la famille des oxydes métalliques a connue un grand intérêt technologique et plusieurs recherches ont été fixées sur cette famille due à son vaste champ d'applications, parmi ces oxydes l'oxyde de magnésium (MgO).

Le MgO est un matériau largement utilisés et dans différente application à cause de leurs propriétés physiques.

III.2 Les détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT [1].

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang.
- l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop [2].

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

1. les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT.
2. la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un Cutoff (rayon de coupure) $l_{\max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un Cutoff (rayon de coupure) $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ ou (R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{\max} est le Cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Parmi ces paramètres les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) qui sont donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT}^{\min} que nous avons utilisées pour le MgO représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{MT}^{\min} * K_{\max}$, est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} du MgO en fonction des paramètres de coupure $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$, et en fonction du nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur ces matériaux est rassemblés dans le tableau III.1.

Dans ce travail, nous avons pris la configuration électronique du Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) et O ($1s^2 2s^2 2p^4$).

III.2.1 Structure NaCl

La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions cotés de la maille.

- Les coordonnées des atomes de Na sont (0,0,0).
- Les coordonnées des atomes de Cl sont $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

Le réseau est cubique à face centrées avec les ions chlorure aux sommets de la maille et les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure et une géométrie octaédrique local.

Le paramètre de maille, c'est-à-dire la distance entre les deux ions chlorures est noté a .

le groupe d'espace est Fm3m. Maille élémentaire de volume $V = \frac{a^3}{4}$

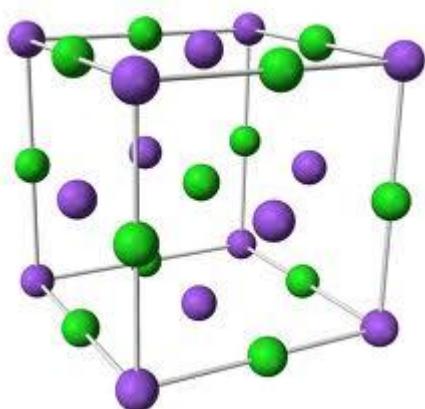


Figure III.1 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1).

| Atome | R_{MT} | Nbr de K points | $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ | G_{\max} | I_{\max} |
|-------|----------|-----------------|----------------------------|------------|------------|
| Mg | 2.00 | | | | |
| O | 1.8 | 1000 | 8.5 | 12 | 10 |

Tableau III.1 : Différents paramètres introduit dans le code Wien2K.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale du cristal sera stable à l'intérieur de 10^{-5} Ry qu'on a assuré en variant le nombre de k- points et le paramètre $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$.

III.4. Propriétés structurales

Dans la première étape l'étude des propriétés structurales du matériau étudié (MgO) , est essentielle pour déterminer les paramètres de structure des matériaux à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B'. Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, magnétiques, élastiques etc. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA et LDA. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3] :

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

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

IV.4.1 Paramètres structurels :

Le MgO se cristallise dans les conditions ambiantes (pression et température) dans la structure cubique à face centrée, avec un groupe d'espace 225 [4].

Les propriétés structurales du MgO ont été étudiées dans la structure NaCl. La variation de l'énergie totale par rapport au volume du MgO a été faite en utilisant les deux approximations (LDA et GGA). Nous avons effectué un calcul auto cohérent pour la détermination de l'énergie totale pour le MgO.

Les courbes illustrant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le MgO obtenues par les deux approches LDA et GGA sont représentées par les figures ci-dessous. (III.2) et (III.3).

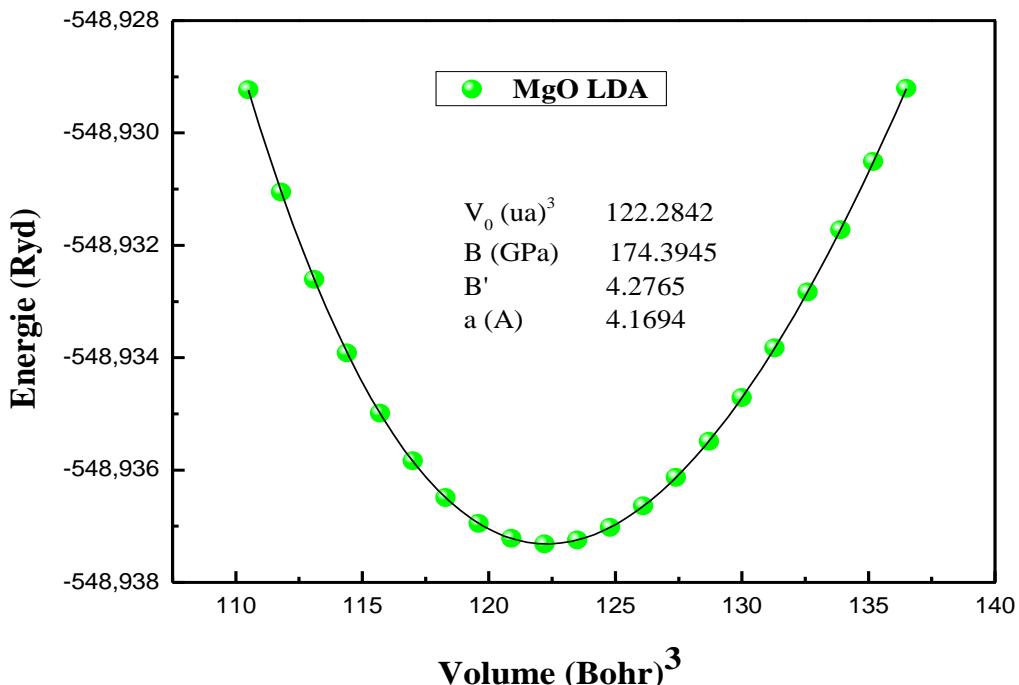


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du MgO dans la structure NaCl avec l'approximation LDA.

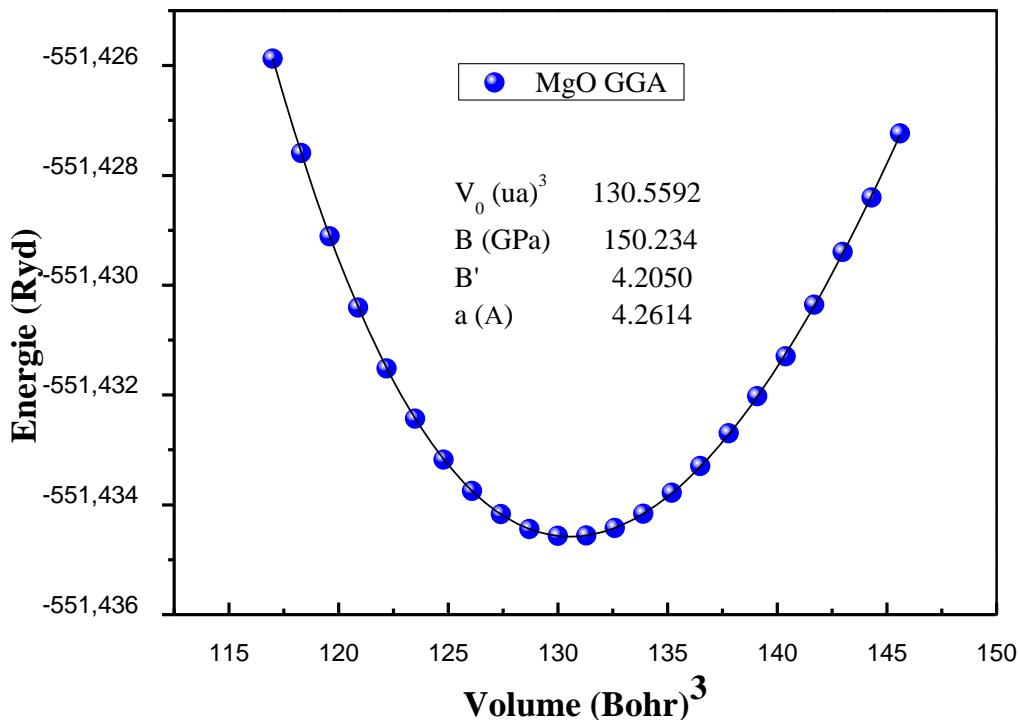


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du MgO dans la structure NaCl avec l'approximation GGA.

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 sont calculés par les deux approches (LDA et GGA) et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont rassemblés dans le tableau (III.2). La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul, de chercher la structure la plus stable et de les comparer avec les résultats trouvés précédemment par la méthode FP-LAPW.

| | Calculs | a_0 (Å) | B_0 (GPa) | B' |
|-----|---------|--------------|----------------------|---------------------|
| | | Expérimental | 4.22 ^[6] | 160 ^[8] |
| MgO | LDA | Nos calculs | 4.16 | 174.39 |
| | | Pseudo P | 4.21 ^[7] | - |
| | GGA | Nos calculs | 4.26 | 150.23 |
| | | Pseudo P | 4.241 ^[5] | 4.20 |
| | | --- | ---- | 4.00 ^[5] |

Tableau III.2 : Paramètre du réseau a_0 , Module de compression B et sa dérivée B' . Pour le MgO

Nous remarquons, que la valeur du paramètre a_0 à l'équilibre du MgO obtenu par LDA est inférieur à celle obtenue par la GGA, et que la valeur du paramètre du réseau (a_0) à l'équilibre obtenue par la GGA est plus proche à la valeur expérimentale, que celle obtenue par la LDA. Pour les calculs du module de compression, nous remarquons que les valeurs obtenues par LDA sont supérieurs à celles obtenues par la GGA. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques.

III.5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Pour l'étude des propriétés électroniques de notre matériau MgO nous avons utilisés les deux approximations LDA, GGA pour la structure NaCl.

III.5.1 Bandes d'énergie

Nous avons calculé les bandes d'énergies du MgO le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie : W (1/2, 1/4, 3/4), L (1/2, 1/2, 1/2), Γ (0, 0, 0), X (1/2, 0, 1/2) et K (3/8, 3/8, 3/4) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points figure (III.4).

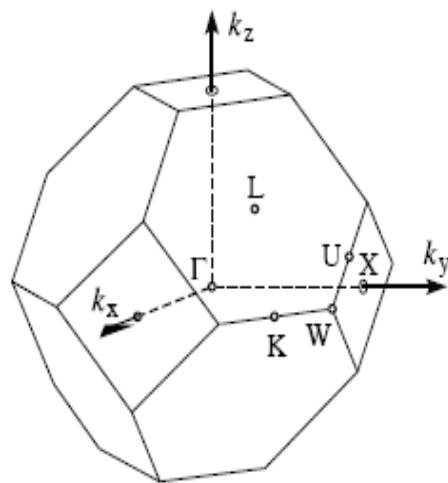


Figure III.4 : Première zone de Brillouin d'un réseau CFC.

Les points de haute symétrie sont indiqués.

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

III.5.2 Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons déterminé, en utilisant les deux approches LDA, GGA, par la méthode FP-LAPW, les structures de bandes électroniques du MgO pour la structure NaCl.

Ces dernières sont illustrées dans les figures (III.5 à III.6).

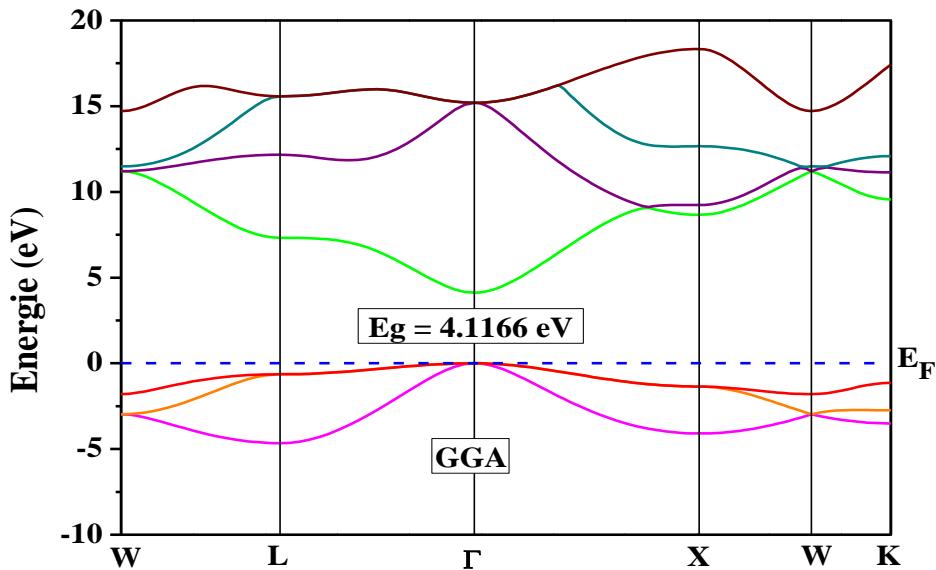


Figure III.5 : Structure de bandes du MgO, dans la structure NaCl en utilisant la GGA.

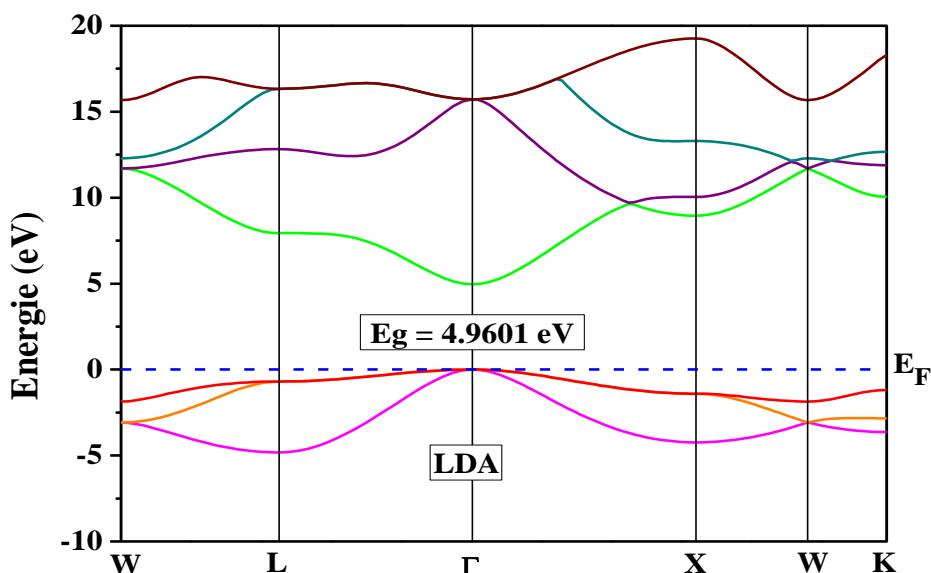


Figure III.6 : Structure de bandes du MgO dans la structure NaCl en utilisant la LDA.

La topologie des structures de bandes du composé MgO est presque la même pour les deux approximations GGA et LDA qui exhibent clairement un comportement d'un semi-conducteur à gap direct dans la direction Γ – Γ . La valeur du gap obtenue par la GGA est égale à 4.1166 eV qui est grande par rapport à celle obtenue par la LDA qui est de l'ordre de 4.9601 eV, ces deux valeurs sont en bon accord avec la valeur de 4.43 eV trouvée par A. Jemmy Cinthia [5]. Les deux valeurs sont proches de la valeur expérimentale mais restent toujours insuffisantes à cause de la limitation de la DFT.

III.5.3 Les densités d'états

Dans la méthode LAPW la densité peut être décomposée en densité d'état totale et partielle local donnée par :

$$g(E) = g^{\text{out}}(E) + \sum_{l,t} g_l^t(E) \quad (\text{III.3})$$

Ou $g_l^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t, caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{\text{out}}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région intersticielle.

La densité d'état totale et partielle du MgO est calculée par la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA.

Les calculs des densités d'états totales et partielles obtenus par cette méthode, sont représentés dans les figures (III.7 à III.10) pour la structure NaCl.

Les densités d'états sont tout à fait le même aspect pour les deux approximations et que la densité d'état est caractérisée par deux régions essentielles : la bande de valence et la bande de conduction. A partir des densités d'état partielles, on a pu définir le caractère de chaque région.

On commence par examiner les densités d'états totales et partielles :

Nous pouvons distinguer, a partir de la densité totale et partielle du MgO deux régions dans la bande de valence, la première est dominée essentiellement par les états *O-s*, *et Mg-p* et d pour les électrons majoritaires et minoritaires dans la gamme d'énergie située entre (-17,37 eV à -15,46 eV) et la deuxième région qui est dominée par les états *O-p*, *Mg-s* et *Mg-p* dans la gamme d'énergie située entre (-4,82 eV à 0 eV).

La bande de conduction qui s'étend d'environ de 3,93 eV à +15 eV est dominée par les états *Mg-s*, *Mg-p* et *O-p*.

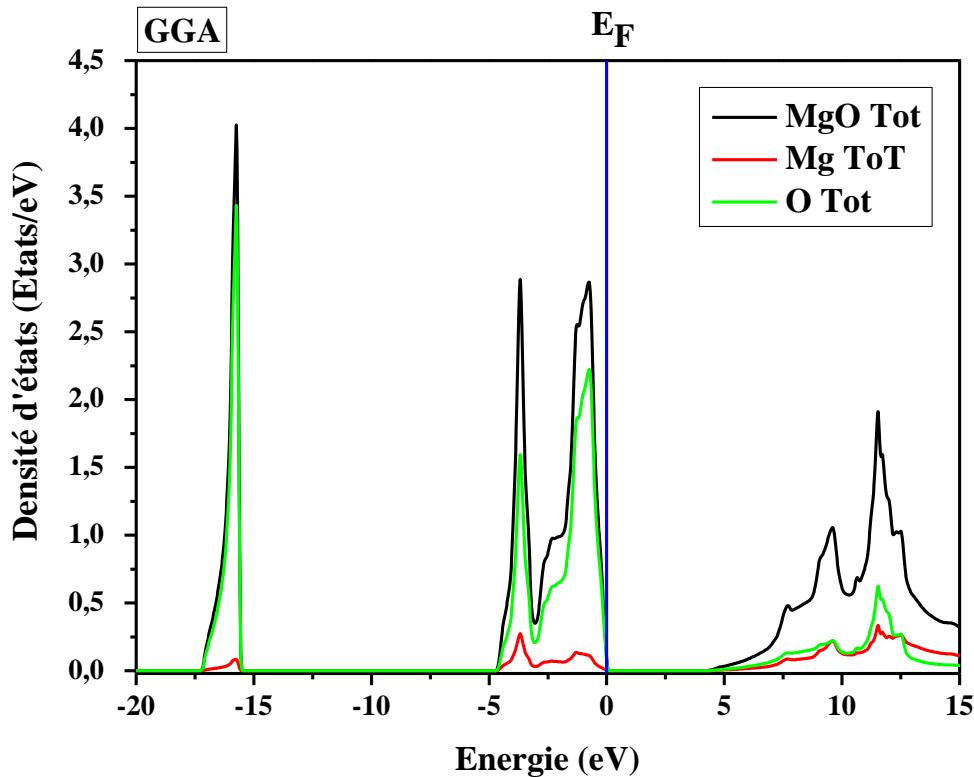


Figure III.7 : Densité d'états totale du MgO dans la phase NaCl obtenue par la GGA.

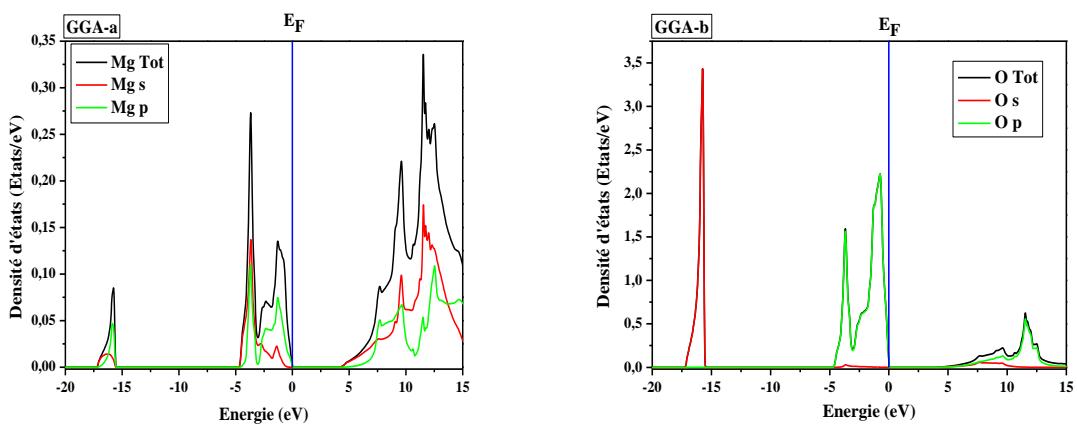


Figure III.8 : Densité d'états partielles du Mg (a) et O (b) obtenue par GGA.

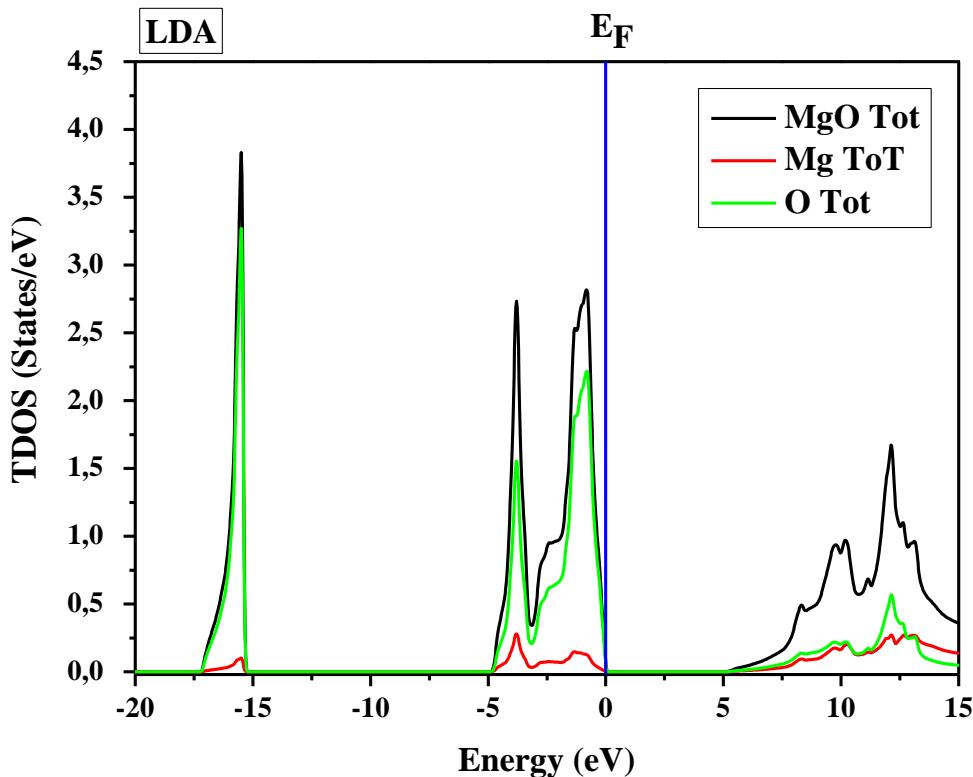


Figure III.9 : Densité d'états totale du MgO dans la phase NaCl obtenue par la LDA.

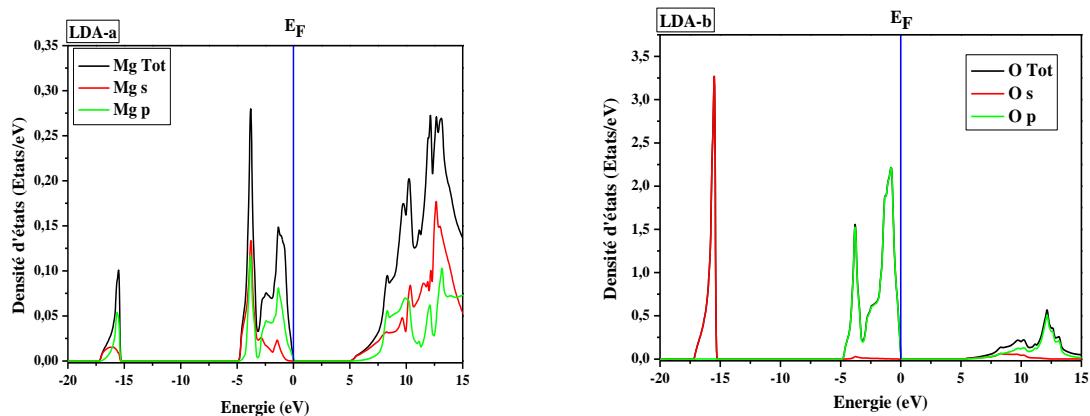


Figure III.10 : Densité d'états partielles du Mg (a) et O (b) obtenue par LDA.

III.6. Propriétés optiques

III.6.1 La fonction diélectrique

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig.

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [9], qui est exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.4})$$

Où les $|\langle i|M|j \rangle|$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i l'état initial et j l'état final, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [10].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega. \quad (\text{III.5})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega'. \quad (\text{III.6})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Les calculs que nous avons effectués, sur le MgO pour déterminer les propriétés optiques, sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des deux approximations LDA et GGA.

Les figures III.11 et III.12 reportent l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie [0,28] eV pour le MgO par les deux approximations

GGA et LDA. A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(0)$ et regroupées dans le tableau III.3.

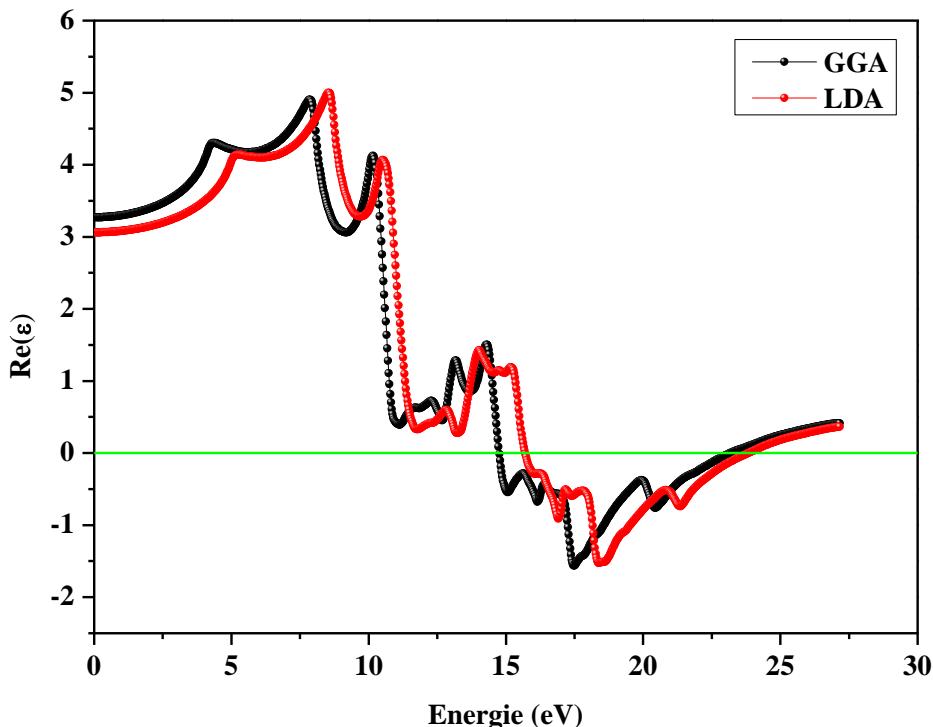


Figure III.11: La partie réelle en fonction de l'énergie pour MgO par LDA et GGA

Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ représenté dans la figure III.11 s'annule en deux points qui correspondent aux valeurs d'énergie : 14.72 eV, 23.22 eV par GGA et 15.65 eV, 23.88 eV par LDA. On remarque également que le MgO possède une intensité maximale de $\varepsilon_1(\omega)$ de 4.90 eV et 5.00 eV respectivement par GGA et LDA.

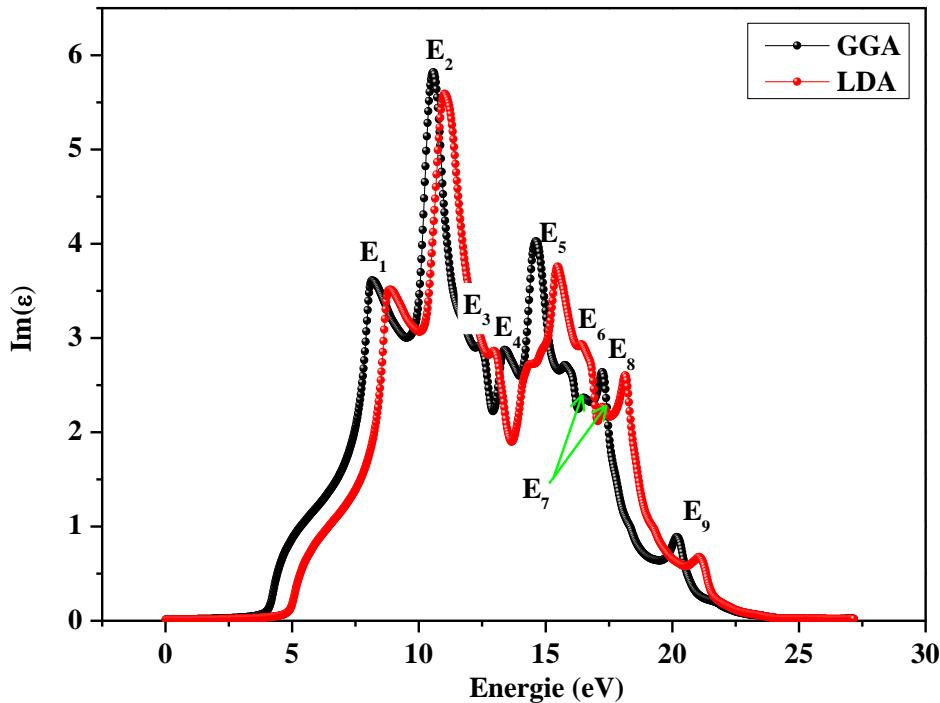


Figure III.12: La partie imaginaire en fonction de l'énergie pour MgO par LDA et GGA.

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le MgO est représentée par la figure III.12. Comme on peut le constater, le spectre de la fonction diélectrique imaginaire est composé de neuf pics, dont le pic principal E_2 est localisé à la valeur d'énergie 08.17 eV par GGA et 08.85 eV par LDA.

III.6.2 L'indice de réfraction et coefficient d'extinction[11-12]

Dans le cas d'un champ statique, est une grandeur réelle, mais dans le cas d'un champ dynamique c'est une fonction complexe qui peut être exprimée par la relation suivante:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{III.7})$$

Une autre grandeur complexe liée à est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est égale à : $\begin{cases} \epsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{cases}$ (III.8)

Où n est l'indice de réfraction et k est le coefficient d'absorption

On utilisant les deux équations (III.7) et (III.8), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.9})$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.10})$$

Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.11})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.12})$$

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ du MgO est donnée par les figures (III.13) et (III.14) pour les deux approximations. On voit clairement, que l'indice de réfraction prend les valeurs maximales de 2.30 et 2.31 correspondant aux énergies 7.93 eV et 8.61 eV par les deux approximations GGA et LDA respectivement. Nous avons calculé également par GGA et LDA les valeurs statiques de l'indice de réfraction ($\omega=0$) qui sont reportées dans le Tableau III.3. Comme on peut le constater, les deux valeurs ne sont pas les mêmes.

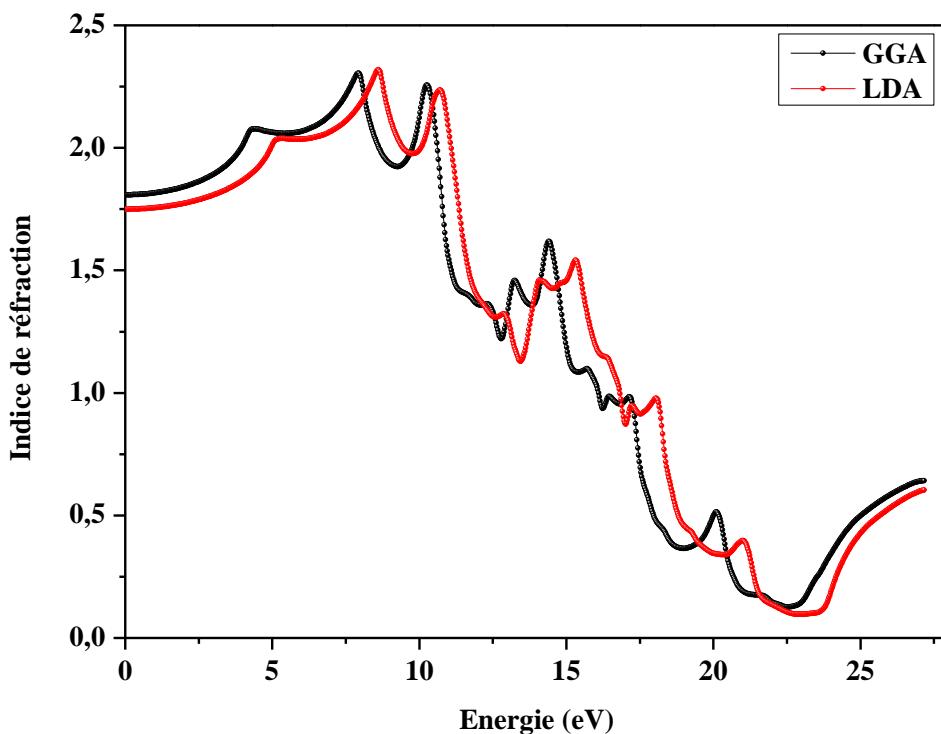


Figure IV.13: Variation d'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour MgO.

Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent plusieurs pics dont le plus intense de 01.51 eV et 01.46 eV correspond à 10.76 eV et 11.36 eV par GGA et LDA respectivement. On remarque que la topologie des deux spectres est la même pour les deux approximations GGA et LDA.

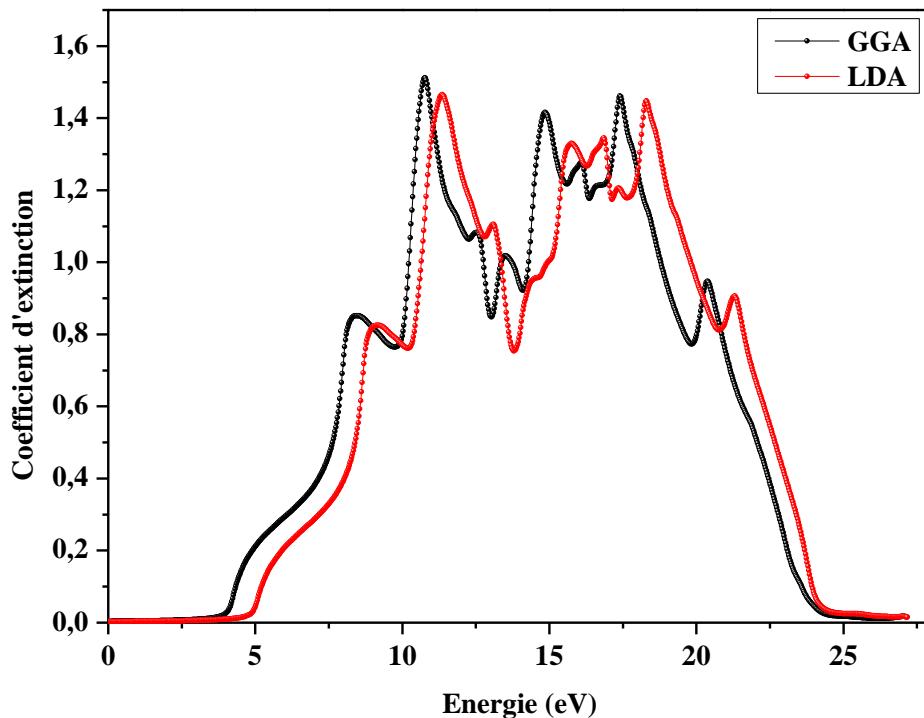


Figure III.14: Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour MgO

| | | $\varepsilon_1(0)$ | $n(0)$ | Références |
|-----|-----|--------------------|--------|------------|
| MgO | GGA | 3.26 | 1.80 | - |
| | LDA | 3.06 | 1.74 | - |

Tableau III.3 : La fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$.

III.7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées à partir des énergies en fonction des volumes calculés pendant l'optimisation du volume en utilisant l'approximation GGA dans des intervalles de températures de 0 à 450 K pour le MgO. La valeur maximale de température prise est loin de la température de fusion. En conséquence, le modèle de Debye quasi-harmonique reste entièrement valable. L'effet de la pression a été étudié dans l'intervalle de 0 à 20 GPa.

III.7.1 L'entropie (S)

Tout d'abord, nous avons étudié l'entropie (S), qui est liée aux notions d'ordre et de désordre. Elle donne également des informations utiles pour préciser l'état physique exact d'un système, compte tenu de sa spécification thermodynamique. La valeur calculée est de 27.46 J/mol.K à 300 K. L'entropie calculée pour le MgO sous différentes pressions, en fonction de la température est présentée dans la figure (III.15). Il est confirmé que l'entropie augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. En même temps, elle diminue lorsque la pression augmente.

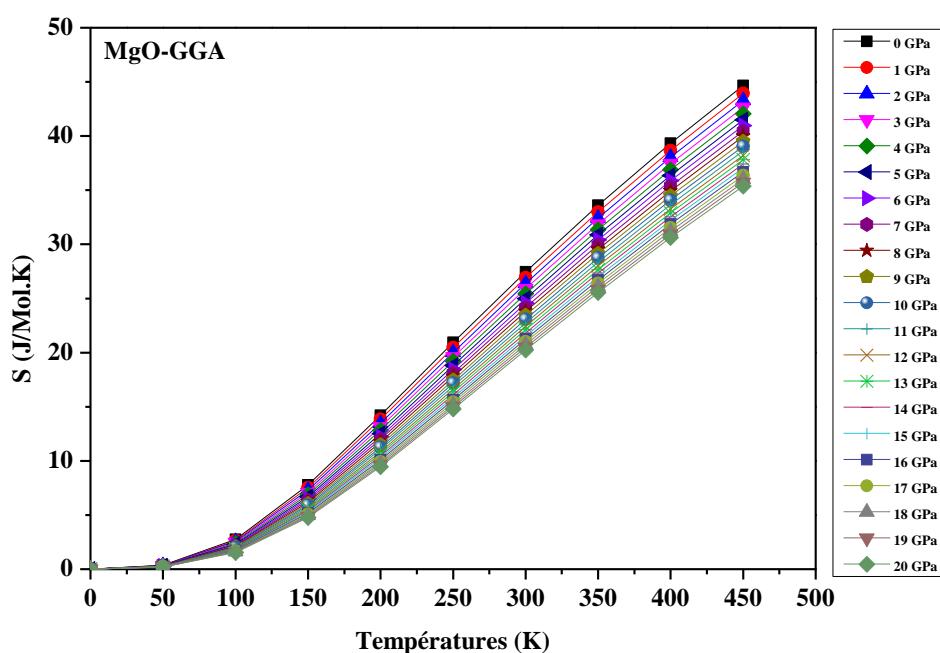


Figure III.15. Variation de l'entropie (S) du MgO en fonction de la température pour différentes pressions.

III.7.2 La température de Debye (θ_D)

La température de Debye θ_D est un paramètre très important, qui est lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, tels que la chaleur spécifique et la température de fusion. La figure (III.16) représente de la variation de la température θ_D Debye par rapport à la température, θ_D est à peu près constant entre 0 et 110 K et diminue linéairement avec l'augmentation de température de $T > 110$ K. A la pression zéro et 300 K, les valeurs de température de Debye obtenus pour MgO est d'environ 757.37 K.

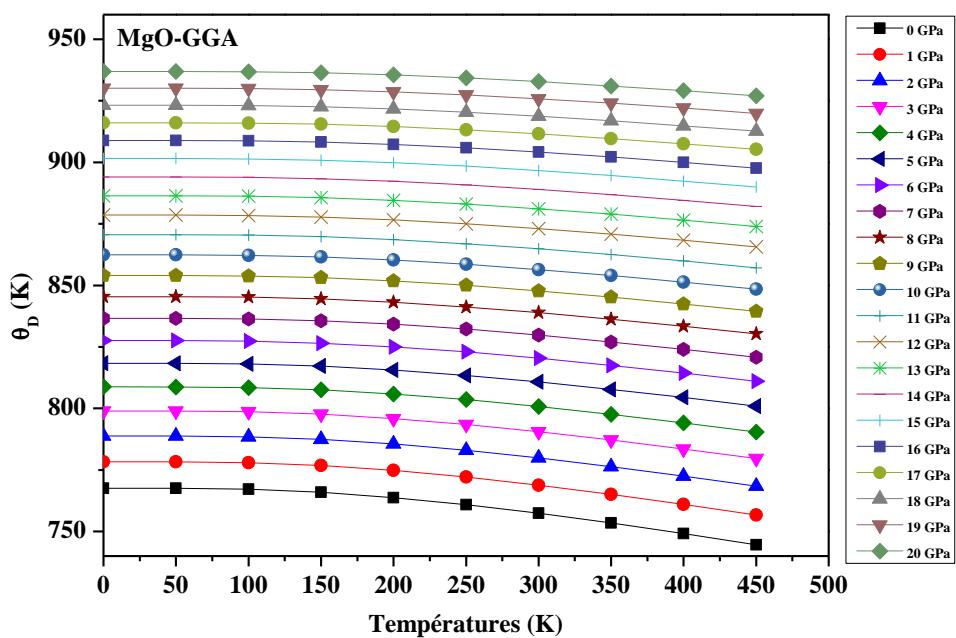


Figure III.16. Variation de la température de Debye (θ_D) du MgO en fonction de la température pour différentes pressions.

III.7.2 Le coefficient de dilatation thermique (α)

Le coefficient de dilatation thermique des matériaux est une propriété physique importante des matériaux. Le coefficient de dilatation thermique du MgO calculé en fonction de la température et de la pression est représenté sur la figure (III.17). On observe une augmentation rapide du coefficient de dilatation thermique α avec T jusqu'à 500 K. L'augmentation de α avec T diminue en augmentant la pression. Le coefficient de dilatation thermique α devient très faible pour des températures plus élevées avec des pressions plus élevées.

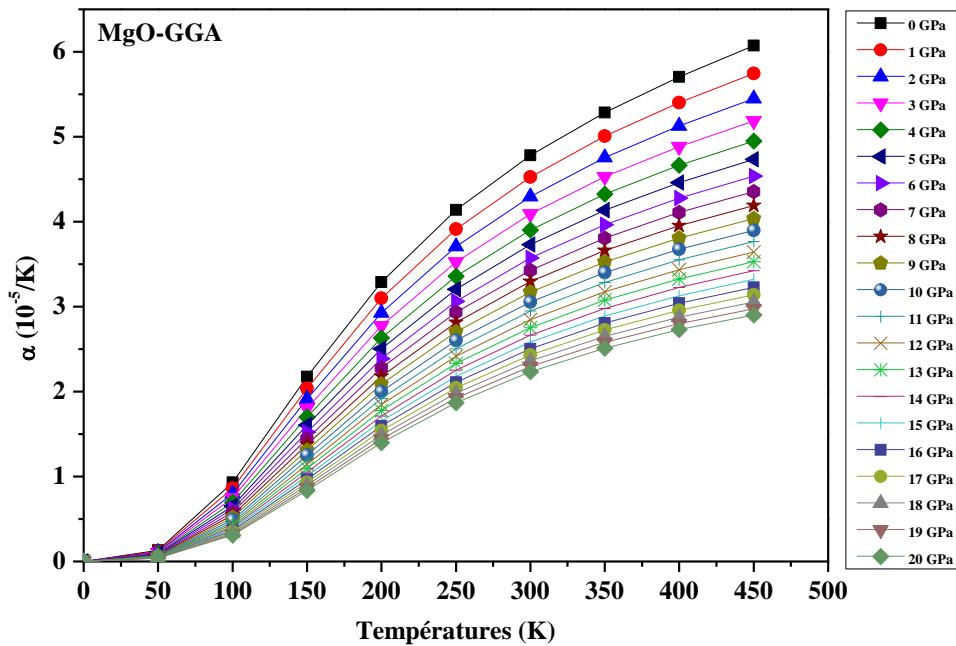


Figure III.17. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) du MgO en fonction de la température pour différentes pressions.

L'entropie (S), Température de Debye (θ_D) et le coefficient de dilatation thermique (α) du MgO ont été calculés pour $P = 0$ GPa et $T = 300$ K. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (III.4), où les valeurs expérimentales et d'autres résultats théoriques sont rappelés pour la comparaison.

| | $S(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | $\theta_D (K)$ | $\alpha (10^{-5} \cdot K^{-1})$ |
|------------|------------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Ce travail | 1.60 | 663.64 | 48.78 |
| Autre | --- | 940 ^h | --- |
| | | | 891 ^[gap3] |

^h Ref [24], ⁱ Ref [30], ^j Ref [31], ^k Ref [32], ^l Ref [33], ^m Ref [34], ⁿ Ref [35], ^o Ref [36],

Tableau IV.3. L'entropie (S), Température de Debye (θ_D) et le coefficient de dilatation thermique (α) du MgO pour $P = 0$ GPa et $T = 300$ K.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria),. ISBN 3-9501031-1-2. (2001)
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77.3865(1996)
- [3] J. M. Welter, J. Less-Common Met. 104 (1984) 251.
- [4] R. J. Hill, G. R. Craig and G. V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4-317(1979)
- [5] A. Jemmy Cinthia, J. Phys. Chem. Solids. 79 (2015) 23-42
- [6] R.W.J. Wycoff, Crystal Structure, vol. 1, Inter-science Publishers (John Wiley), New York, 1965.
- [7] Qingshang Fan, Mat. Scie. Semi. Proc. 40 (2015) 676–684
- [8] M- bouchareb fatima zohra école doctorale nanosciences des matériaux nano – technologique ,2014
- [9] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. 128 (1962) 1622.
- [10] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082.
- [11] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760
- [12] R. De L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, (1926) 547