



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

## ***Mémoire de Master***

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

**Présenté par:**

NOUARA Fadila

### **THEME**

---

Etude Ab initio des propriétés physiques du composé  $MgSc_2S_4$

---

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. HELIFA Bachir	Maître de Conférences A	Président
Mr. BOUCHENAFI Mohamed	Maître –assistant A	Examineur
Mr. BENMAKHLOUF Abdenour	Maître de Conférences B	Examineur
Mr. HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Encadreur

***Année universitaire 2016/2017***

# *DEDICACE*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,  
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu.  
A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et  
Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me  
voir réussir, à toi mon père OMAR.  
A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon  
Coeur, ma vie et mon bonheur ; ma mère DJAMILA que j'adore.  
A tous mes frères et mes soeurs :Abed lkader ,Hamza , fatna Ahlem,  
Et Naïma  
A toute ma famille.et ma chéré grandé père ALI.  
Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient  
Toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon chemin  
D'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude,  
et frères de  
Coeur, je ne citer pas de noms ici, pour ne pas oublier certains.  
A tous les étudiants de la promotion 2016/2017  
Option : physique ...  
A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer*

*fadila*



## *Remerciements*

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

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

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur HELIFA Bachir M.C.A à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur BOUCHENAFI Mohamed M.A.A et monsieur BENMAKHOUF A M.C.B à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

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

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

## *Liste des symboles*

$\hat{H}$ : Hamiltonien du système (électrons-noyaux)	$V_{XC}$ : potentiel d'échange et corrélation(XC) .
$E$ : Energie totale propre du système.	$V_H$ : Potentiel de Hartree.
$\Psi$ : Fonction d'onde du système	$T_0$ :Energie cinétique du système sans interaction.
$\hat{T}_N$ : Energie cinétique totale des noyaux	$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ : Energie d'échange et de corrélation, LDA par electron .
$\hat{T}_e$ : Energie cinétique totale des électrons	$E_{xc}^{GGA}[\rho]$ : Energie d'échange et de corrélation, GGA
$\hat{V}_{e-e}$ : Energie potentielle de l'interaction entre les électrons	$\Psi_i$ : Fonction d'onde mono-électronique pour le $i^{ème}$ électron
$\hat{V}_{N-N}$ : Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.	$\Psi_N$ : Fonction d'onde nucléaire
$\hat{V}_{N-e}$ : Energie potentielle de l'interaction noyaux-électrons	$\Psi_e$ : la fonction d'onde électronique
$\hbar$ : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)	$\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ : Potentiel effectif
$M_e$ : Masse de l'électron	[C]: Matrice des constantes élastique
$M_N$ : Masse de noyaux	$G$ : Module de cisaillement
$H_i$ : Hamiltonien d'un électron.	$G_V$ : Module de cisaillement de Voigt
$U_i$ : L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).	$G_R$ : Module de cisaillement de Reuss
$V_i(\mathbf{r})$ : champ effectif de Hartree.	$E_g$ : Gap d'énergie
$\epsilon_i$ : Energie d'un électron i.	$\eta$ : Coefficient de Poisson
$V(\mathbf{r})$ : Le potentiel moyen du cristal .	$E$ : Module de Young
$\rho_0$ :La densité de l'état fondamental.	$B$ : Module de rigidité
$F[\rho(\mathbf{r})]$ : Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.	$B'$ : Dérivé du module de rigidité
	$E_{tot}$ : Energie totale
	$N_{kpt}$ : Nombre de points k

***Liste des tableaux***

<b>Tableau III.1</b> Les paramètres d'entrée dans un fichier input pour le composé $\text{MgSc}_2\text{S}_4$	34
<b>Tableau III.2:</b> Les valeurs de convergence de $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ .....	36
<b>Tableau III.3:</b> Valeurs des paramètres (a) optimisées du composé $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ .....	37
<b>Tableau III.4:</b> Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ ... ..	39
<b>Tableau III.5:</b> la valeur du gap en (ev) pour LDA ,GGA et B3LYP	41
<b>Tableau III.6:</b> Résultats de l'analyse de population de Mulliken .....	47
<b>Tableau III.7:</b> les valeurs des $C_{ij}$ en (GPa) du $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ en LDA, GGA et B3LYP .....	48
<b>Tableau III.8:</b> les vitesses d'ondes en m/s suivant les directions principales [100], [110] et [111] .....	49
<b>Tableau III.9:</b> Les facteurs d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ calculé par LDA ,GGA et B3LYP.....	50
<b>Tableau III.10:</b> Densité $\rho$ (en $\text{g/cm}^3$ ), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_m ; v_t ; v_l$ en m/s), et température de Debye ( $\theta_D$ en K) .	51

## Liste des figures

### Chapitre I

- Figure I-1:** Passage de ( N électron +M noyaux )(a) vers un system de N électrons (b) 07  
**Figure I-2:** Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham ..... 14

### Chapitre II

- Figure II-1:** Maille primitive du composé  $MgAl_2O_4$  avec les deux sites..... 21  
**Figure II-2:** Structure de bande d'énergie : gap indirect -gap direct..... 22  
**Figure II-3 :** Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance interatomique..... 23

### Chapitre III

- Figure III-1:** les étapes de calcule avec le code CRYSTAL09..... 33  
**Figure III-2:** la structure cristalline du composé  $MgSc_2S_4$ ..... 35  
**Figure III-3:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume  $MgSc_2S_4$  avec LDA (a), GGA(b) ,B3LYP (c) ..... 38  
**Figure III-4:** Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée ..... 39  
**Figure III-5:** Structure de bandes de  $MgSc_2S_4$  pour LDA ..... 40  
**Figure III-6:** Structure de bandes de  $MgSc_2S_4$  pour GGA..... 40  
**Figure III-7:** Structure de bandes de  $MgSc_2S_4$  pour B3LYP..... 41  
**Figure III-8:** Densité d'états électroniques pour le composé  $MgSc_2S_4$  par la méthode LDA ..... 43  
**Figure III-9:** Densité d'états électroniques pour le composé  $MgSc_2S_4$  par la méthode GGA ..... 44  
**Figure III-10:** Densité d'états électroniques pour le composé  $MgSc_2S_4$  par la méthode B3LYP..... 45

# Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## *Chapitre I La méthode ab-initio (DFT)*

I.1. Introduction.....	05
I.2. Hamiltonien d'un système .....	05
I.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer .....	07
I.2.2.Approximation de Hartree .....	08
I.2.3.Approximation de Hartree-Fok.....	09
I.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I.3.1.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.3.2.Les équation de Kohn-Sham .....	11
I.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	14
I.4.1.Approximation de la densité local (LDA) .....	14
I.4.2.Approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I.4.3.Fonctionnelle hybrides .....	15
I.5.Les fonctions de base .....	15
I.5.1.Fonctions de Slater.....	16
I.5.2.Fonctions gaussiennes .....	16
Références I.....	18

## *Chapitre II Généralité sur la structure spinelle*

II.1. Introduction .....	20
II.2. Propriété physique des matériaux.....	20
<b>II.2.1.Propriétés structurales</b> .....	20

<b>II.2.2. Propriétés électroniques</b> .....	21
II.2.2.1. Introduction .....	21
II.2.2.2. Structure de bande d'énergie électronique.....	22
II.2.2.3. Gap direct – Gap indirect.....	22
II.2.2.4. La densité d'état électronique.....	22
II.2.2.5. Analyse de population de Mulliken.....	23
<b>II.2.3. Propriétés élastiques</b> .....	23
II.2.3.1. Elasticité cristalline.....	23
II.2.3.2. Le tenseur de deformation .....	24
II.2.3.3. Le tenseur des contraintes.....	24
II.2.3.4. La loi de Hooke.....	24
II.2.3.5. Densité d'énergie élastique et constantes élastiques.....	25
II.2.3.6. Propriétés élastiques à pression nulle .....	25
II.2.3.6.1. Propriétés élastiques d'un mono cristallin cubique.....	25
II.2.3.6.1.1 Stabilité mécanique. ....	25
II.2.3.6.1.2. Anisotropie élastique .....	26
II.2.3.6.1.3. Vitesses d'ondes élastiques .....	26
II.2.3.6.2. Propriétés élastique en phase poly cristalline .....	27
II.2.3.6.2.1. l'élasticité isotrope .....	27
II.2.3.6.2.2. l'anisotropie élastique dans les solides poly cristallins .....	28
II.2.3.6.2.3. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye .....	28
II.3. Conclusion.....	28
Références II .....	29

### ***Chapitre III Résultats et discussions***

III.1. Introduction .....	31
III.2 . Le code CRYSTAL .....	31
III.3. Les paramètres d'entrée .....	32
III.4. Démarche de calcul.....	32
III.5. Choix des fonctions de base.....	34
III.6. Propriétés structurales du composé $MgSc_2S_4$ .....	35
III.6.1. convergence de E et NK-point.....	35
III.6.2. Optimisation de la géométrie .....	36
III.6.3. Equations d'état.....	37

III.7. Les propriétés électroniques du composé $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ .....	39
III.7.1. Structure de bandes .....	40
III.7.2. La densité d'états électronique.....	42
III.7.4. Analyse de population de Mulliken.....	46
III.8. Les propriétés élastiques du composé $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ .....	47
III.8.1. Introduction .....	47
III.8.2. Les constantes élastiques.....	48
III.8.3. Stabilité mécanique .....	49
III.8.4. Vitesses d'ondes élastiques.....	49
III.8.5. Les modules d'élasticité.....	49
III.8.6. Température de Deby.....	50
III.9. Conclusion.....	51
Références III.....	52
Conclusion générale.....	54

## Introduction Générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques etc....

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques [1]. Les méthodes mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses [2], et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique. [3] Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Nous avons utilisé le code CRYSTAL09. Ce programme permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique ( $\Psi_{n,l,m}$ ) et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS) et élastiques (les constantes élastiques...) du composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$

Le manuscrit est organisé comme suit:

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) [5] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci.

Le deuxième chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés physiques parmi eux propriétés structurelle, élastiques et électronique de composé de formule chimique générale

$A^{II} B^{III}_2 X^{VI}_4$  avec  $A = Mg$   $B = Sc$  et  $X = O, S$  qui forment une large famille appelée : les spinelle d' un réseau cubique à faces centrées et qui définissent des sites cationiques tétraédriques et octaédriques [2].

Le chapitre trois a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une Discussion parallèle.

## Référence

- [1] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites  $Fe_3MC$  ( $M= Zn,Al,Ga,et Sn$ )”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [2] V. G Dmitriev., G. G, Gurzadyhan., and D. N, Nikogosyan. [Handbook of Nonlinear Optical crystal] Springer, New York, (1999).
- [3] R. Castagnou. M. Devalse. Bull. soc. Trav. Pharm. Bordeaux. **84**. 67 (1946).
- [5] D. N. Nikogosyan. “Nonlinear Optical Crystals :A Complete Survey”. Springer Science + Business Media.Inc
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev **140 (4A)** 1133 (1965).
- [7] Francois Bottin, et Gilles Zerah, Parallelisation d'un code de calcul de structure électronique. 26 janvier 2007 .
- [8] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996) .

# *Chapitre I*

---

*La méthode ab-initio (DFT)*

## I.1.Introduction

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi elles, la DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes s'est imposée comme meilleur méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges  $C$  c'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

## I.2.Hamiltonien d'un système

L'état d'un système à  $M$  noyaux et  $N$  électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien  $H$  n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées  $R$  des noyaux et  $r$  des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \Psi(R_A, R_B, \dots, R_M, \dots, r_1, r_2, \dots, r_N)\theta(t) \quad (\text{I.2})$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\theta(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{I.3})$$

Le terme défini en (1.3) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en général pas considéré. Dans ce cas, On est amené à résoudre une équation stationnaire :

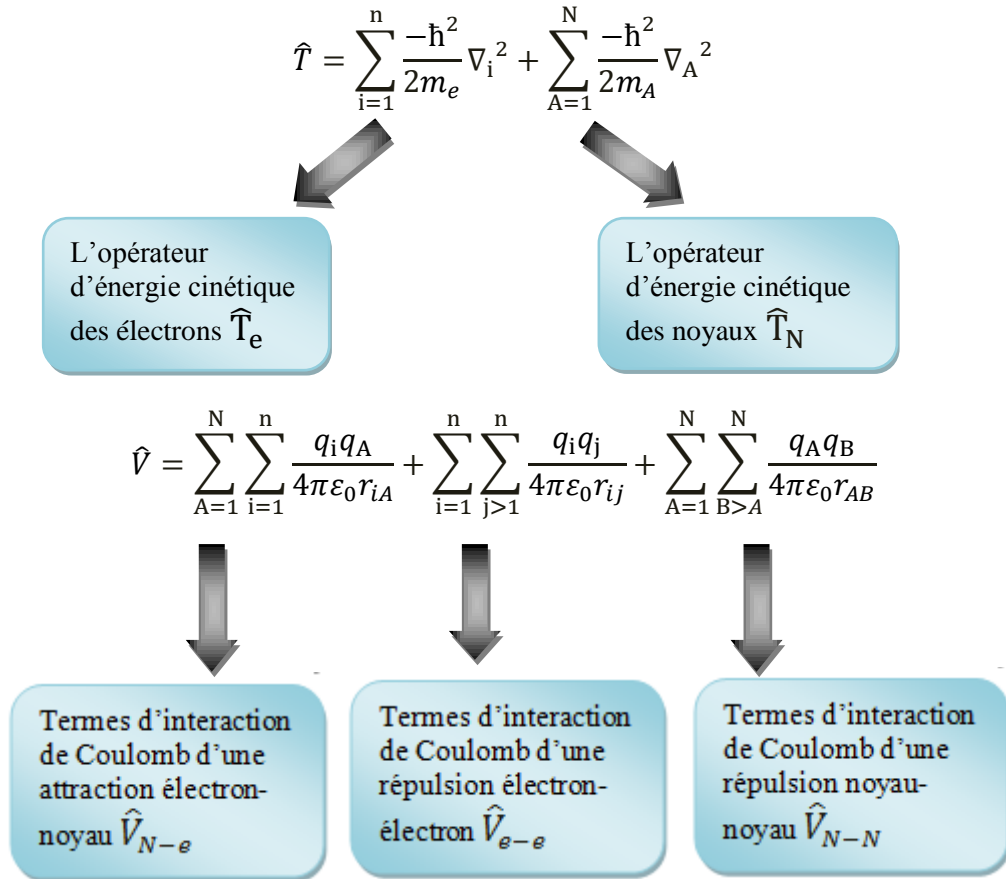
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{I.4})$$

Le passage d'une approche classique à une approche quantique mène à définir l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  qui contient un terme d'énergie cinétique  $\hat{T}$  et un terme d'énergie potentielle  $\hat{V}$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.5})$$

Avec  $\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e$  et  $\hat{V} = \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e}$

Tels que :



où A,B désignent les noyaux et i,j, désignent les électrons. q est la charge d'une particule, m la masse d'une particule et r la distance entre deux particules.

Pour les électrons, la charge est :  $q_i = -e$

Et pour les noyaux  $q_A = Z_A e$

D'où la réécriture de  $\hat{V}$  :

$$\hat{V} = \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (I.6)$$

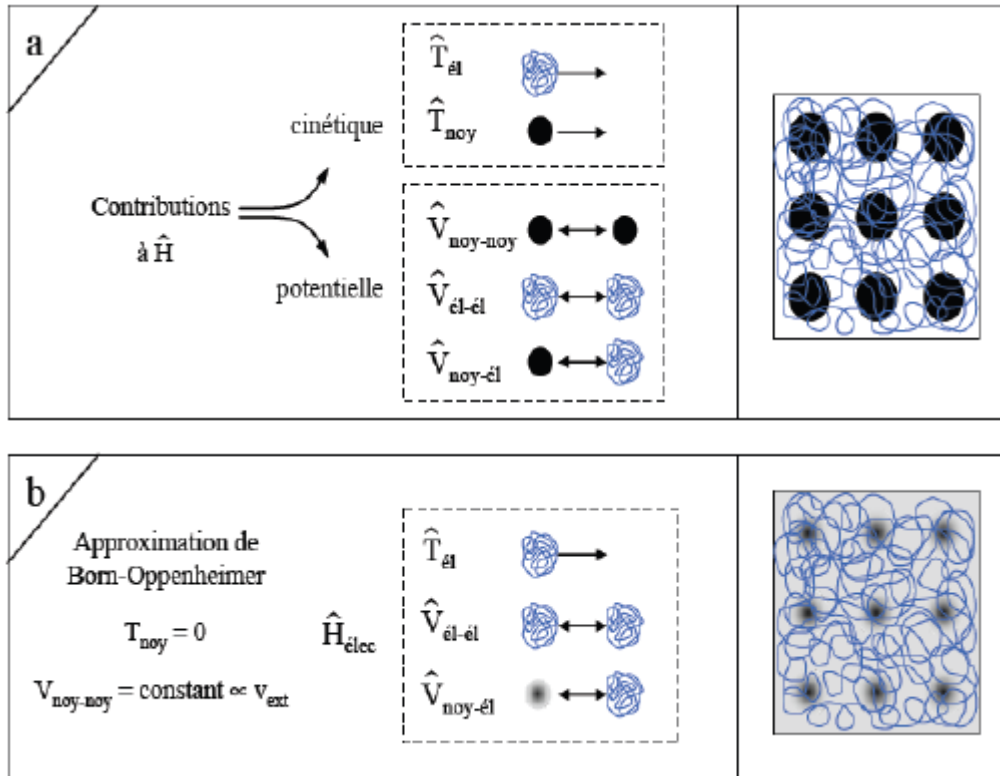
En utilisant le système des unités atomiques, les constantes deviennent :

$$m_e = 1 \quad \hbar = 1 \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

L' hamiltonien total du système devient ainsi :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (I.7)$$

La Fig .I.1 a montre les contributions cinétique et potentielle à l'Hamiltonien H



**Fig.I.1:** Passage de  $(N \text{ électrons} + M \text{ noyaux})$  (a) vers un système de  $N$  électrons (b)

Une solution exacte de l'équation (1.4) est impossible dans le cas de systèmes poly électroniques. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible une solution approchée.

### I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer(BO)

L'Equation (1.7) peut, ensuite, être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [2] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyaux}$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons ( $M_p=1836m_e$ ), alors nous pouvons négliger le second terme cinétique  $T_N$  et évoquer le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (BO), dans laquelle les noyaux atomiques sont supposés fixes face au déplacement rapide des électrons ;Donc, le terme cinétique nucléaire  $T_N$  s'annule et le terme potentiel nucléaire  $V_N$  devient une constante .

Nous pouvons finalement écrire qu'un hamiltonien électronique  $\hat{H}_e$  qui ne tient compte que des électrons [3] :

$$\hat{H}_e = - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{h}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{z_A}{r_{iA}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{g}} \quad (\text{I.8})$$

Ce hamiltonien peut être décomposé en deux parties :  $\hat{h}$  la partie dite mono électronique car elle ne dépend que des coordonnées d'un seul électron;  $\hat{g}$  la partie dite biélectronique car elle dépend des coordonnées de deux électrons à la fois.

L'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien devient :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.9})$$

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique La répulsion de terme  $\hat{g}$  rend impossible pour la résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

### I.2.2. Approximation de Hartree

La difficulté à décrire les électrons en interaction dans l'équation (I.9), nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. La fonction d'onde du système électronique  $\Psi_e$  produit de fonction d'onde mono-électronique  $\varphi_i(r_i)$  :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(r_i) \quad (\text{I.10})$$

L'équation (I.9) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{e-e}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.11})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où  $V_{ext}$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons noyaux

$V_{e-e}(r) = V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$  est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons  $n(r')$  dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$n(r') = \sum_{j \neq i}^n |\varphi_j(r')|^2 \tag{I.12}$$

Où la somme est faite sur les états mono-électroniques occupés. L'écrire de la relation (I.11) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect. L'approximation de Hartree-Fock permet de respecter le principe d'exclusion de Pauli.

### I.2.3. Approximation Hartree-Fock (HF)

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques (les électrons sont des fermions donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques). Il a remplacé la fonction d'onde  $\varphi_i(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$  par un déterminant Slater

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{I.13}$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est la constante de normalisation.

La fonction  $\Psi_e$  donnée par l'équation (I.13) conduit aux équations de Hartree-Fock

Pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + \sum_{j \neq i}^n \int \frac{|\varphi_j(r)|^2}{|r-r'|} dr' \right) \varphi_i(r) - \underbrace{\sum_{j \neq i}^n \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{|r-r'|} dr'}_{\text{Terme d'échange}} \varphi_i(r') = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \tag{I.14}$$

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 ces effets quantiques désignés sous le

terme d'échange (dernier terme de l'équation (I.14)). La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.11) et celle déterminée à partir de (I.14) est l'énergie d'échange. Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons, ce qui revient à négliger la corrélation électronique. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (I.14) est l'énergie de corrélation.

L'approche de Hartree-Fock donne de bons résultats quand il s'agit de traiter de petits systèmes à savoir les molécules, elle est donc souvent utilisée par les chimistes pour déterminer l'énergie de l'état fondamentale. Cependant, elle ne donne pas une bonne description pour les grands systèmes, car elle néglige les corrélations entre les électrons [6]. Il est donc nécessaire de définir un autre cadre théorique qui tient compte non seulement de l'échange mais également de la corrélation entre les électrons pour tels systèmes.

### I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

#### I.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. Cette étude est applicable pour tout système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [7]. Ces deux théorèmes sont donnés comme suit:

##### Théorème 01 :

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

$$E = E[n(\mathbf{r})] \quad (\text{I.15})$$

##### Théorème 02 :

La valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(n_0) = \min E(n) \quad (\text{I.16})$$

$n_0$  est la densité de l'état fondamental.

Un résultat important de ce théorème est que les autres propriétés de l'état fondamental d'un tel système, sont fonctionnelles de cette densité. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[n(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)n(r)dr + F_{\text{HK}}[n(r)] \quad (\text{I.17})$$

$$\text{Avec } F_{\text{HK}}[n(r)] = \langle \Psi [n] | (T + V_{e-e}) | \Psi [n] \rangle = T [n(r)] + V_{e-e}[n(r)] \quad (\text{I.18})$$

$F_{\text{HK}}[n(r)]$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de l'énergie cinétique  $T [n(r)]$  et de l'interaction électron-électron  $V_{e-e}[n(r)]$ . Le terme  $\int V_{\text{ext}}(r)n(r)dr$  représente l'interaction noyaux-électrons. Où  $V_{\text{ext}}$  représente le potentiel externe agissant sur les particules.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[n(r)]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T [n(r)]$ . En effet, il n'est pas possible, pour un système de  $n$  électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

### I.3.2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [9], en 1965, est de ramener le système de électrons interagissant à un système fictif des électrons indépendants (sans interaction) de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\Psi_e(r)$  à électrons à un problème de fonctions d'ondes mono électroniques  $\varphi(r)$  appelées orbitales de Kohn-Sham. Le choix de Kohn et sham de se référer à un système fictif des électrons sans interaction implique la résolution de l'équation de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn-Sham comprennent, donc, deux étapes :

✚ La première étape consiste à introduire l'énergie cinétique  $T_s$  :

$$T[n(r)] = T_s[n(r)] + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) \quad (\text{I.19})$$

Où  $T_s [n(r)]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On ne connaît pas l'expression de  $T_s$  en fonction de  $n(r)$  mais on sait, en revanche, la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[n(r)] = \sum_i^n \int \left[ \varphi_i^*(r) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} \right] \varphi_i(r) \right] dr \quad (\text{I.20})$$

✚ La deuxième étape consiste à introduire l'énergie de Hartree :

$$V_{e-e}[n(r)] = E_H[n(r)] + (V_{e-e}[n(r)] - E_H[n(r)]) \quad (\text{I.21})$$

$E_H[n(r)]$  est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, ou encore l'énergie de Hartree qui s'écrit :

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.22})$$

Finalement  $F_{HK}[n(r)]$  se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{I.23})$$

On définit le terme d'échange et de corrélation comme :

$$E_{XC}[n(r)] = \left\{ V_{e-e}[n(r)] - E_H[n(r)] \right\} + \left\{ T[n(r)] - T_s[n(r)] \right\} \quad (\text{I.24})$$

$E_{XC}[n(r)]$  Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron. Donc la fonctionnelle de la densité définie par l'équation (I-17) s'écrit comme :

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{I.25})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\partial E[n(r)]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n(r)]}{\partial n(r)} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (\text{I.26})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn –Sham.

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), i = 1 \dots, n \quad (\text{I.27})$$

Ces équations sont différentes des équations de Hartree par le terme

$$\frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} = V_{XC}(r) \quad (\text{I.28})$$

Ce terme est appelé potentiel d'échange-corrélation.

On peut encore réécrire ces équations (I-27) sous la forme :

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.29})$$

$$\text{Avec} \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.30})$$

$$\text{Et} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.31})$$

L'équation (I.29) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.30). Ces équations doivent être résolues de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à  $n$  électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  et le problème fictif beaucoup plus simple de  $n$  électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Par construction, la densité du système fictif est la même que la densité associée à l'état fondamental du problème réel. D'un point de vue pratique, on part d'un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , on calcule les fonctions  $\varphi_i$  en résolvant l'équation (I.29). On déduit la densité  $n(\mathbf{r})$  à partir de l'équation (I.31), puis un nouveau potentiel effectif à partir de l'équation (I.30), qui est en général différent du potentiel d'entrée. Ce procédé est itéré jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte ( $V_{\text{eff}}$  ne varie plus) En principe, si l'expression exacte  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  était connue, la densité  $n(\mathbf{r})$  et l'énergie totale  $E$  seraient exactes. Malheureusement, comme il est impossible de donner une expression de  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  il est indispensable de faire recours à une approximation pour définir la fonctionnelle  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  La **Fig.I.2** décrit de façon synthétique le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham

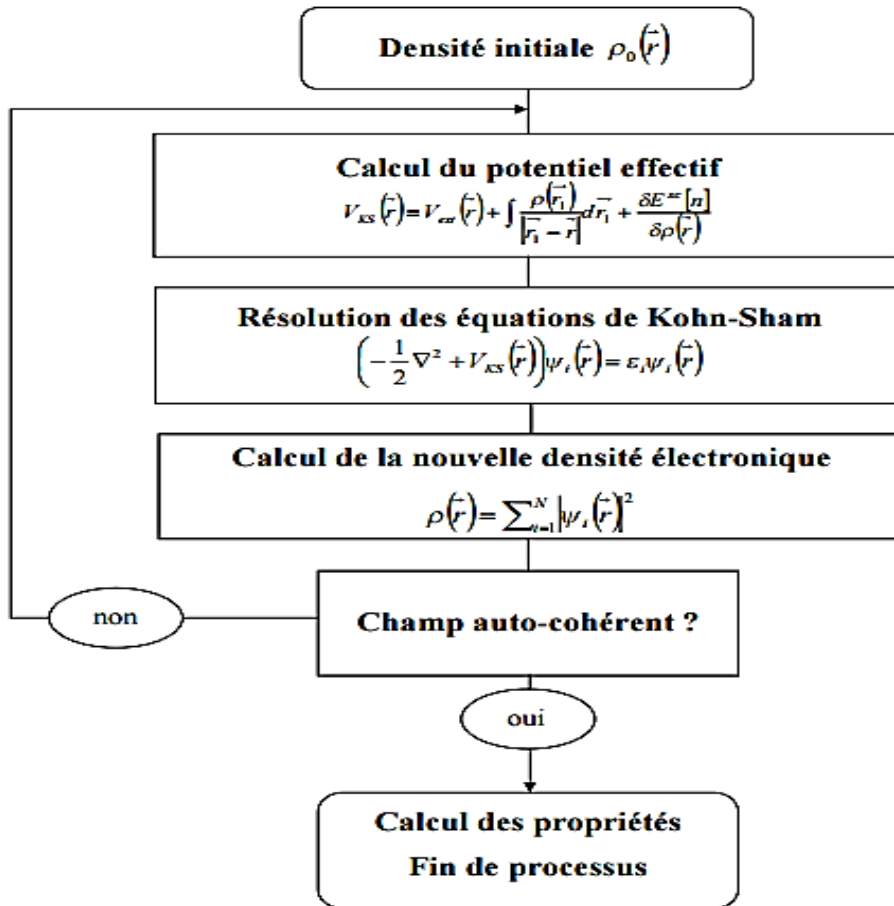


Fig. I.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham

## I.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'objectif premier de la DFT est de trouver une expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Actuellement, les fonctionnelles les plus utilisées sont réparties en deux types :

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] dr \quad (\text{I.32})$$

Où  $E_{xc}^{LDA}[n(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. La LDA suppose que la fonctionnelle  $E_{xc}^{LDA}[n(r)]$  est purement local.

Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[n(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[n(r)] \quad (\text{I.33})$$

Où  $\varepsilon_x[n(r)]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[n(r)]$  est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder [9], Perdew et Zunger [10], Kohn et Sham Hedin et Lundqvist [11], et Perdew et Wang.

#### II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) f[n(r), \nabla n(r)] d^3r \quad (\text{I. 34})$$

$f[n(r), \nabla n(r)]$  est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) et Perdew [12] et al. (1996) [13]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang et Perdew [14].

#### II.4.3. Fonctionnelle hybrides :

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

Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est la B3LYP [15].

#### II.5. Les fonctions de base :

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonctions sur laquelle seront décomposées les orbitales moléculaires ou spin orbitales du système. En effet, si l'approche CLOA (Combinaison Linéaire des Orbital Atomiques) permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases

de fonction : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes [16]. Le choix de la base de fonctions est capital puisque c'est lui qui détermine, in fine, la précision du calcul. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable. Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'un modèle théorique alliant précision des résultats et rapidité de calcul.

### II.5.1. Fonctions de Slater

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

$$\chi_{nlm}^s(\vec{r}, s) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{I. 35})$$

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

L'exposant  $\zeta$  est ajusté, pour chaque orbitale et pour chaque atome, soit empiriquement à partir de valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie...), soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamental. D'un point de vue numérique, ces fonctions restent cependant difficiles à traiter dès lors que des intégrales biélectroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes apparaissent [16].

### II.5.2. Fonctions gaussiennes

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

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

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

$$\chi_{nlm}^G(\vec{r}, s) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} \exp(-\zeta r^2) \quad (\text{I. 36})$$

Les bases STO-nG sont dites minimales et ne sont plus guère utilisées de nos jours. Dans

la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante [16].

## Référence

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927) 457-484.
- [3] Clovis DARRIGAN;; Calcul quantique de susceptibilités électriques dans les solides cristallins.2001
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 24, 89.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [6] R. M. Martin, "Electronic structure, Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, 2004.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 1964, 136, 864.
- [8] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A.* 1965, 140, 1133.
- [9] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [11] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [13] J. P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [15] TOUNSI.I Mémoire de Master " Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaWO4 on phase scheelite ,"UNIVERSITE AMAR TELIDJI ,2015.
- [16] Stephanie Labouille Essa "Etudes Th\_eoriques de Nouvelles R\_eactio Organom\_etalliques : de la Catalyse a l'Or a la Chimie des Lanthanides Divalents" DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE ,2012.

# *Chapitre II*

---

*Généralité sur la structure spinelle*

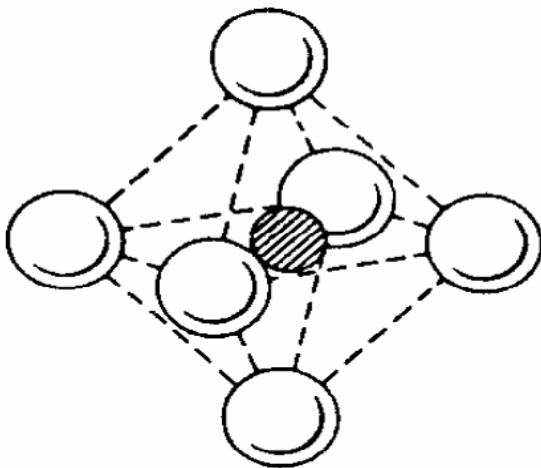
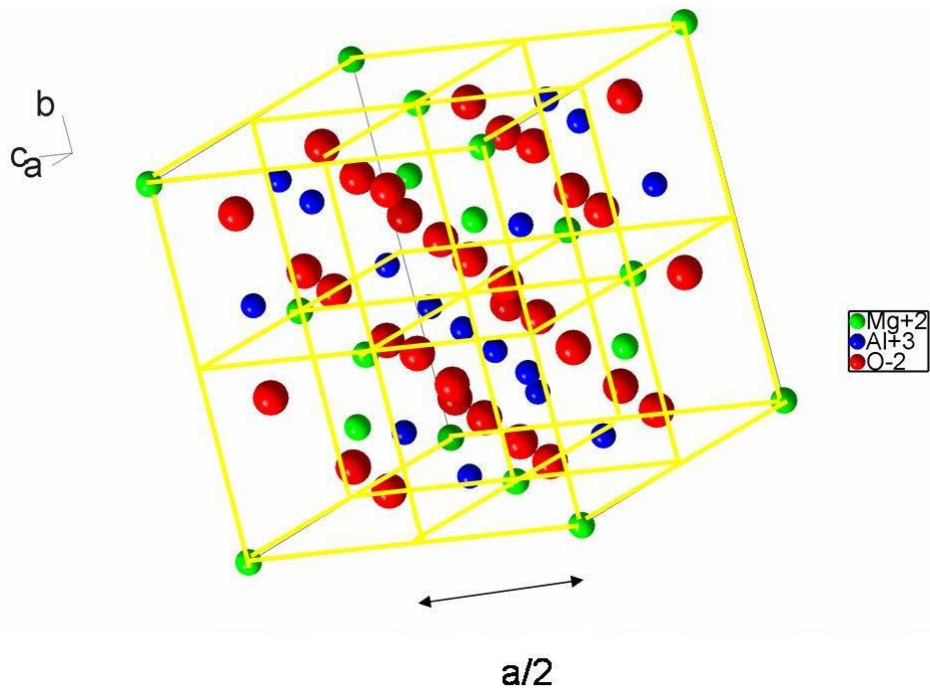
## II.1.Introduction

Les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  tel que ( $A=Mg$ ,  $B=Sc$  et  $X=S$ ) ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles. La structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  est iso structure que  $MgSc_2S_4$  possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles qui sont connus avec  $X = Se, S$ . Dans la plus part de ces composés où  $X = Se$ , les métaux de transition 3d occupent les sites A et B [1].

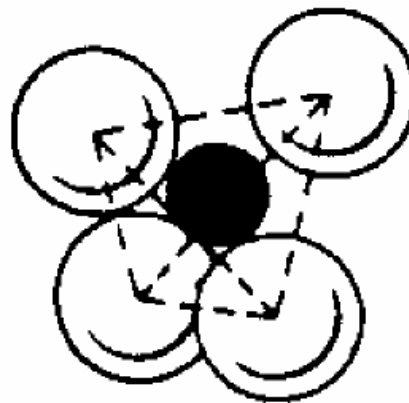
## II.2. Propriété physique des matériaux

### II.2.1.Propriétés Structurales

La structure spinelle désigne, au départ, la structure cristalline minérale de formule brute  $MgAl_2O_4$  et par analogie les composés de formule générale  $AB_2O_4$  avec A représentant un cation divalent et B un cation trivalent [2]. Ces composés ont une structure cubique et la plus petite maille du réseau est décrite par huit motifs unitaires  $AB_2O_4$ . Les ions oxygène de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle forment un réseau cubique à faces centrées (cfc). Deux types de sites interstitiels sont disponibles dans ce type de réseau : des sites tétraédriques et des sites octaédriques qui seront désignés respectivement, dans la suite du texte, par les abréviations A et B (ces abréviations ne devront toutefois pas être assimilées au formalisme de la théorie des groupes). La maille primitive du réseau spinelle possède donc 64 sites A dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques, et 32 sites B dont 16 sont occupés. Une description simple de la structure consiste à diviser en 8 cubes, appelés octants, d'arête  $a/2$  [3] le cube primitif d'arête  $a$ . La **Fig.II.1** montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents et les deux sites tétraédrique et octaédrique.



*Site interstitiel octaédrique*



*Site interstitiel tétraédrique*

**Fig. II.1:** Maille primitive du composé  $MgAl_2O_4$  avec les deux sites

## II.2.2. Propriétés électronique

### II.2.2.1. Introduction

Après l'étude structurale, il est important de donner une description de la structure électronique qui rend compte de la différence de la nature de la liaison chimique entre nos différents composés. Il faut donc opter pour une technique qui donne accès à la distribution de

charge électronique, à la structure de bande et à la densité d'état (DOS) dont sont dérivées les énergies mises en jeu [4].

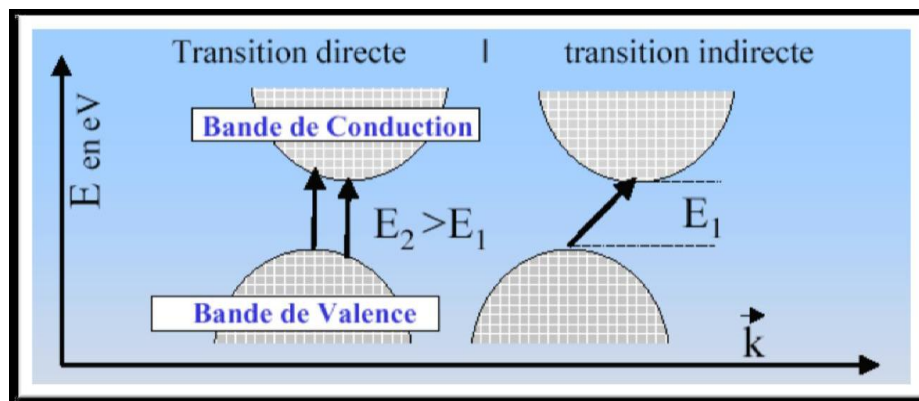
### II.2.2.2. Structure de bande d'énergie électronique

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

### II.2.2.3. Gap direct – Gap indirect

Le gap indirect dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$ .

Le gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des  $k$  (au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ ) [5]. les deux gap sont représentés dans la **Fig.II.2**



**Fig.II.2** : Structure de bande d'énergie : gap indirect - gap direct [6].

### II.2.2.4. La densité d'état électronique

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type  $S$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

### II.2.2.5. Analyse de population de Mulliken

La distribution de densité de charge est une propriété importante des solides dans le fait qu'elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Pour déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent.

En outre, l'examen des charges de Mulliken permet en général d'analyser la nature des liaisons d'un système : une valeur positive de la population de recouvrement indique une liaison à caractère covalent, tandis qu'une valeur négative reflète le caractère ionique de la liaison. Bien sûr, dans une certaine mesure, l'analyse des charges de Mulliken permet aussi de déterminer si la liaison est forte ou pas [7].

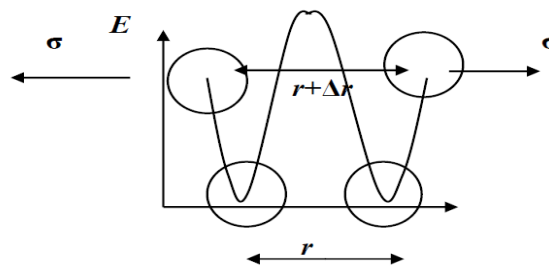
### II.2.3. Propriétés élastiques

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

#### II.2.3.1. Elasticité cristalline

L'origine microscopique de l'élasticité [8] est la petite variation de la distance interatomique qui engendre une forte variation de l'énergie interne du système (**Fig.II.3**) tel que :

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta r} \quad (\text{II.1})$$



**Fig.II.3** : Variation de l'énergie interne  $E$  et de la force  $F$  d'un système de deux atomes en fonction de la distance interatomique.

### II.2.3.2. Le tenseur de déformation

Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante [9].

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

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

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

### II.2.3.3. Le tenseur des contraintes

La contrainte, noté  $\sigma$ , est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II.4})$$

### II.2.3.4. La loi de Hooke

Pour de faibles déformations, on constate que la déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire appelée loi de Hooke.

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.5})$$

Où les  $C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques, avec  $i, j, k$  et  $l$  varient de 1 à 3 [10]:

La loi de Hooke s'exprime alors:

$$\sigma_{ij} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (\text{II.6})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Les  $C_{\alpha\beta}$  pour les matériaux de symétrie cubique, il n'y a que trois éléments indépendants non nul  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Dans ce cas, la matrice  $C$  s'écrit :

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

### II.2.3.5. Densité d'énergie élastique et constantes élastiques

La densité d'énergie élastique  $U$ , dans les cas de la loi de Hooke, est une fonction quadratique des déformations :

$$U = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} \quad (\text{II.8})$$

Dans le cas d'un cristal de symétrie cubique, la densité d'énergie élastique est donnée par l'expression suivante

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{XX}^2 e_{YY}^2 e_{ZZ}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{YZ}^2 e_{ZX}^2 e_{ZY}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{YY} e_{ZZ} + e_{ZZ} e_{XX} + e_{XX} e_{YY}) \quad (\text{II.9})$$

### II.2.3.6. Propriétés élastiques à pression nulle

#### II.2.3.6.1. Propriétés élastiques d'un monocristallin cubique

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . La constante élastique  $C_{11}$  reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans  $\{100\}$  suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ . La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan  $(100)$  suivant la direction  $[010]$ . La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique comme exemple la constante de cisaillement tétragonale  $C'$  qui peut être estimée en combinant entre  $C_{11}$  et  $C_{12}$  via la relation:  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ .

#### II.2.3.6.1.1. Stabilité mécanique

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [11,12], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power séries) des contraintes. La condition de stabilité peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$  [12]. La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de Born suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{array} \right.$$

Et le module de compression  $B$  doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}$$

### II.2.3.6.1.2. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre  $A_E$  introduit par Every [13] où le rapport de Zener  $A_Z$  [14]. Ces deux paramètres sont définis comme suit :

$$A_E = \frac{(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})}{(C_{11} - C_{44})} \quad (\text{II.10})$$

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} = \frac{C_{44}}{C'} \quad (\text{II.11})$$

Pour un système isotrope  $(C_{11} - C_{12}) = 2C_{44}$  (II.12)

Ainsi  $A_E = 0$  et  $A_Z = 1$ . Les valeurs de  $A_E \neq 0$  et  $A_Z \neq 1$ , indiquent une anisotropie élastique : la déviation de 0 (pour  $A_E$ ) et de 1 (pour  $A_Z$ ) mesure le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si  $A_Z < 1$ , le cristal est le plus rigide suivant les axes de directions  $\langle 100 \rangle$ , tandis que pour  $A_Z > 1$ , le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$  [15].

### II.2.3.6.1.3. Vitesses d'ondes élastiques :

Le calcul des constantes élastiques anisotrope  $C_{ij}$ , nous permet d'évaluer les vitesses d'ondes élastiques des matériaux étudiés suivant les directions principales [100], [110] et [111] de la maille cristalline. Ces paramètres sont donnés par la résolution de l'équation de Christoffel [16]

$$(C_{ijkl} \cdot n_j n_k - \rho v^2 \delta_{il}) u_l = 0 \quad (\text{II.13})$$

Où  $C_{ijkl}$  est le tenseur des constantes élastiques,  $n$  est la direction de propagation des ondes,  $\rho$  est la densité du matériau,  $u$  est la polarisation de l'onde et  $v$  est la vitesse de l'onde. Les solutions de cette équation sont de deux types : une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation ( $v_l$ ) et deux vitesses transversales ( $v_{t1}$  et  $v_{t2}$ ) avec la polarisation perpendiculaire à  $n$ . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

(i) suivant [100]:

$$v_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho} \quad v_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$$

(ii) suivant [110]

$$v_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)} \quad v_{t1}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$$

$$v_{t2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$$

(iii) suivant [111]:

$$v_t^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)} \quad \text{et} \quad v_t^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$$

### II.2.3.6.2. Propriétés élastique en phase poly cristalline

#### II.2.3.6.2.1. l'élasticité isotrope

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux (single crystals). Ces paramètres peuvent être déterminés de façon efficace à partir des calculs *ab initio*. Dans un matériau poly cristallin, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme des quasi-isotropes ou isotropes en sens statique. Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  (shear modulus). Le module de Young  $E$  et rapport de poisson  $\eta$  sont connectés à  $B$  et  $G$  par les relations:

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{(3B-G)}{[2(3B+G)]}$$

Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des poly cristaux à partir des calculs *ab-initio*, est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines  $C_{ij}$  puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour calculer la moyenne des constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$  afin d'obtenir les constantes élastiques isotropes. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des  $C_{ij}$  sont la méthode de Voigt [16], méthode de Reuss [17] et méthode de Hill [18-19]. Les calculs que nous allons présenter dans la suite sont basés sur ces trois méthodes Voigt-Hill-Reuss. Pour un système cubique le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont définie dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill par

$$\left. \begin{aligned} B_V &= B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \\ B_H &= (B_R + B_V)/2 \\ G_V &= (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \\ G_R &= [5(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \\ G_H &= (G_R + G_V)/2 \end{aligned} \right\}$$

Où les indices V, R et H se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss et Hill.

### II.2.3.6.2.2. l'anisotropie élastique dans les solides poly cristallins

Les limites de Voigt et Reuss peuvent être utilisées pour caractériser l'anisotropie élastique dans les solides poly cristallins formés par des grains monocristallins anisotropes orientés au hasard. Dans ces matériaux quasi-isotropes, il est utile de définir une mesure de l'anisotropie élastique en cisaillement comme suit :

$$A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R) \quad (\text{II.13})$$

Ce paramètre est nul pour les cristaux isotropes, tandis que pour les cristaux anisotropes, c'est une mesure univoque de l'anisotropie élastique et donnent une magnitude relative de l'anisotropie élastique réelle [20].

### II.2.3.6.2.3. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Des paramètres les plus importants qui déterminent les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye  $\theta_D$ . En tant que règle générale, une valeur élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées.

La température de Debye  $\theta_D$  peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à son tour aux modules d'élasticité isotropes

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

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité du matériau,  $M$  est la masse moléculaire et  $v_m$  est la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne  $v_m$  peut être calculée en utilisant la formule approximative [21] :

$$v_m = [(v_l^{-3} + v_t^{-3})/3]^{-\frac{1}{3}}$$

$v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  via les équations de Navier [21] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

## II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué quelques propriétés physiques de matériaux possédant la structure spinelle. Quelques concepts physiques tels que les propriétés structurales, électroniques et élastiques d'une structure spinelle ont été données.

*Références II*

- [1] NAIMA NEGOUDI , Mémoire de MASTER «ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES SPINELLE  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$  et  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  » 2015.
- [2] Anne LE NESTOUR, thèse de docteur, « Corrélation structure – propriétés d’absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite » L’UNIVERSITE BORDEAUX 1 (2006).
- [3] Karima BELAKROUM, thèse de docteur, Université Mentouri-Constant
- [4] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 210 005654 9, paris, 2001
- [5] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).
- [6] Mlle HEBBOUR Nadjat, Mémoire de Magistère, Université Sciences et Technologie d’Oran-Mohamed Boudiaf (2010).
- [7] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 ~1955
- [8] M. G. Ahmed, "Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2009.
- [9] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of Brillouin scattering by Love waves," Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 13, p. 1775, 1980.
- [10] Bottani C. E. , Ghislotti G., Mutti P., "Brillouin scattering from shear horizontal surface phonons in buried SiO<sub>2</sub> layers", J. Phys. Condens. Matter., vol. 6, (1994), p. L85.
- [11] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36 (1940) 160.
- [12] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [13] A.G. Every, Phys. Rev. B 22 (1980) 1746.
- [14] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [15] R.E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, 2005.
- [16] Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [17] Reuss A, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [18] Hill R. Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.
- [19] Hill R. Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.
- [20] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 201.
- [21] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.

# *Chapitre III*

---

*Résultats et discussion*

### III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, et élastiques du composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ . Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CRYSTALO9 [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Hartre-Fock dans les trois approximations LDA, GGA et B3LYP..

### III.2.Le code CRYSTAL

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués tant dans le domaine de la recherche et de l'industrie, en particulier, CRYSTAL, SIESTA, VASP et CASTEP... Le Crystal est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques et chimiques des cristaux (3 dimensions), les slabs (2 dimensions), les polymères (1 dimension) et les nanotube mais il peut également être utilisé pour des molécules simples. Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre. La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14. Nous avons utilisé la version CRYSTALO9.

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques, les propriétés élastiques et vibrationnelles et piézoélectrique.. par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles. Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module cristal et le module propriétés.

#### **Le module cristal est utilisé pour les calculs:**

- La convergence d'énergie.
- Propriétés structurales.
- Densité d'états (EOS).
- Propriétés élastiques ainsi que les propriétés vibrationnelles.

#### **Le module "Propriétés" permet de déterminer:**

- La structure de bande.
- Le DOSS.
- La densité de charge.

- L'analyse de la population de Milliken.

#### **Le principal avantage du code de cristal :**

- l'exploitation en profondeur et optimisé de la symétrie et cela à tous les niveaux de calcul.
- Il permet une réduction significative du coût de calcul pour les structures périodiques. Notez que bien que la symétrie réduit généralement à l'identité dans les grandes molécules, grand système cristallin montrent habituellement de nombreux opérateurs de symétrie.

### **III.3. Les paramètres d'entrée**

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques du composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  en utilisant les trois approximations LDA, GGA et B3LYP. Ces approximations de premier principe basé sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) qui est implémentée dans le code CRYSTAL09.

#### **Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont:**

- La géométrie définie par:

Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau

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

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

Les positions des atomes dans la maille élémentaire.

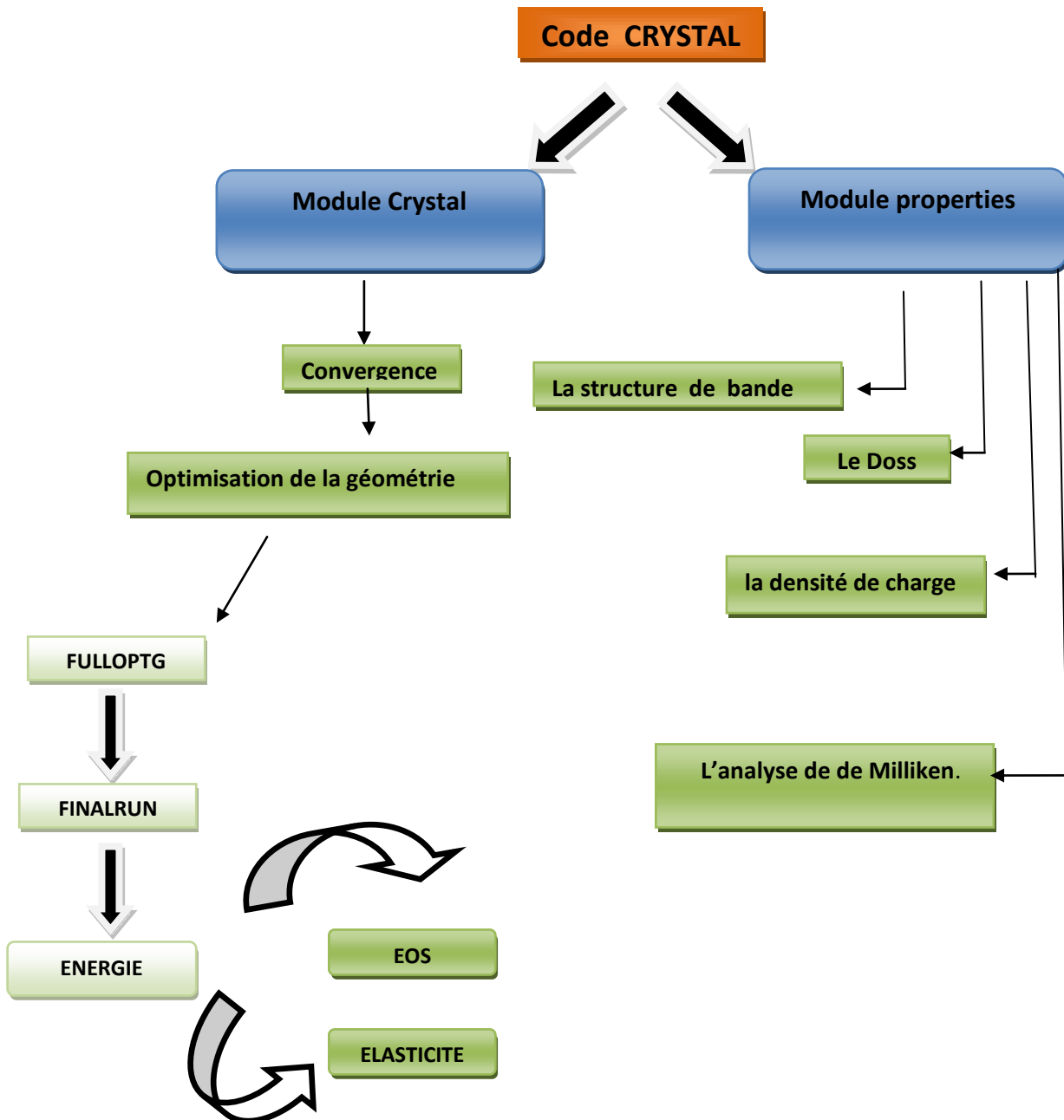
- Les fonctions de base atomiques.
- La précision de l'énergie (le critère de convergence de l'énergie totale).
- Les K point (grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin).
- Le choix de la méthode de calcul (DFT, UHF, RHF).

### **III.4. Démarche de calcul**

Dans notre travail nous utilisons le code CRYSTAL pour calculer les propriétés structurales, électronique et élastiques du composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ . Les étapes de calcul sont :

- ✚ Etude de convergence qui nous permet d'obtenir l'énergie minimale de système
- ✚ Lorsque la convergence est vérifiée, nous optimisons les paramètres géométriques (paramètres de maille, les positions atomiques..) en utilisant les programmes de

FULLOPTG et de FINALRUN [2] Une nouvelle énergie minimale est obtenue pour permettre de calculer toute les propriétés physiques. La **fig.III.1** représente les différentes étapes de calcul en utilisant le code CRYSTAL09.



**Fig.III.1:** les étapes de calcule avec le code CRYSTAL09

Le **Tableau III .1** représente les paramètres d'entrée pour le composé  $MgSc_2S_4$  sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau III .1:** Les paramètres d'entrée dans un fichier input pour le composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ 

	CRYSTAL input	La description
<b>1) donnée Géométriques</b>	$\text{MgSc}_2\text{S}_4$ Crystal	titre
	0 0 0	Signifie le cristal en 3D
	227	Group d'espace
	10.627	Paramètre de maille
	3	Nombre d'atome
	12 0.375 0.375 0.375 21 0 0 0 16 0.242 0.242 0.242	Numéro atomique (Mg=12,Sc=21 et S=16) et les positions des atomes
	END	La fin de la partie de la géométrie
<b>2) Base set</b>	8-511G Sc_864-11G * 86-311G(*)	Pour Mg Pour Sc Pour S
	<b>3) méthode HF et DFT</b>	Partie optionnelle (HF,DFT)
	<b>4) SCF</b>	SHRINK (kpt) 8 8 Contrôle de scf
END		La fin de scf

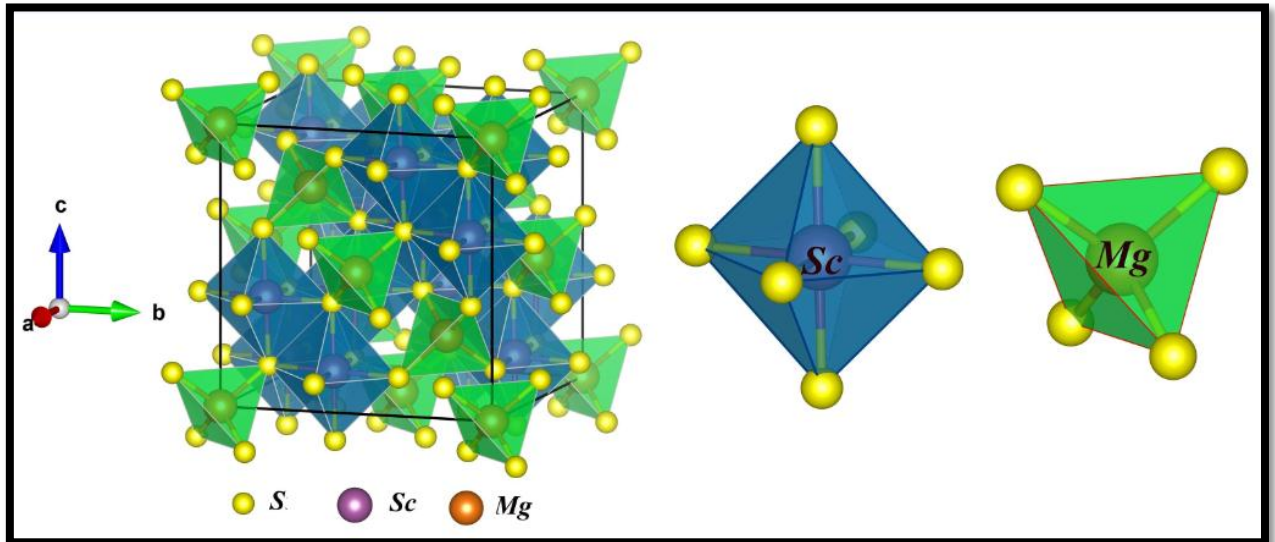
### III.5.Choix des fonctions de base

Chaque atome possède, généralement, plusieurs fonctions atomiques. Donc, Le choix de la base est compromis entre l'exactitude de l'énergie minimale et le temps de calcul. Nous avons choisi la premier option (énergie minimal) afin d'obtenir des bons résultats de calcul. Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la librairie de fonctions de base de CRYSTAL09

[3]. Les fonctions atomiques utilisées sont 8-511G pour Mg, Sc\_864-11G \* pour Sc et 86-311G(\*) pour S

### III. 6. Propriétés structurales du composé $MgSc_2S_4$

La structure cristalline de composé est représentée dans la figure suivante (Fig.III.2 )



**Fig.III.2 :** La structure cristalline du composé  $MgSc_2S_4$

Avant de calculer les propriétés électroniques, élastiques, il faut faire d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence.

#### III.6.1. Convergence de E et NK-point

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie, et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (appelée K- points) et par rapport au nombre de cycle SCF (Self consistent field). Donc, Il faut obtenir une bonne valeur de l'énergie, un nombre de points k suffisant et un nombre de cycle inférieur à 20 cycles, pour les semi-conducteurs, afin d'assurer la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision. Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à  $10^{-7}$  eV. Les résultats de convergence sont donnés dans les **Tableaux III.2** pour  $MgSc_2S_4$

**Tableau III.2:** Les valeurs de convergence de MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

	NK point	Cycle	E <sub>tot</sub> (Au)	DE	P <sub>x</sub>
<b>LDA</b>	8 8 8	16	-6.5906445238676 E+03	-2.38E-07	5.03E-05
<b>GGA</b>	8 8 8	14	-6.6192937427495E +03	-8.36E-08	8.49E-06
<b>B3LYP</b>	8 8 8	15	-6.628910584099E+03	-1.14E-08	5.30E-05

Les conditions de convergence représentent:

**DE** est l'écart d'énergie entre le cycle i+1 et le cycle i.

**P<sub>x</sub>** est la densité électronique pour chaque cycle. L'énergie minimale est obtenue lorsque la densité électronique du cycle i+1 est proche de celle du cycle i.

### III.6.2.Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisée, le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de l'énergie se fait par la technique du gradient conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL09 [4,5].

Quatre critères d'optimisation sont utilisés:

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0.00045 Hartree Å<sup>-1</sup> ce qui peut être assimilé à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à 0.000300 Hartree Å<sup>-1</sup>, ce qui peut être assimilé à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.00180 Å
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.00120 Å.

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément les critères d'optimisation imposés pour les coordonnées internes et les paramètres de maille. De ce fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle. Le **Tableau III.3** représente tous les résultats pour l'optimisation.

**Tableau III.3:** Valeurs du paramètre (a) optimisées du composé  $MgSc_2S_4$ 

Kpt	Paramètre de maille (a) optimisé (Å)	Position			$V_0(A^3)$	$E_0(Au)$
		Mg	Sc	S		
LDA	8 8 10.70392485	0.375, -0.125, -0.125	0,0,0	0.241,0.241,0.241	306.597891	-6.590646842671E+03
GGA	8 8 11.09178099	0.375,-0.125,-0.125	0,0,0	0.240,0.240,0.240	341.148814	-6.619339564533E+03
B3LYP	8 8 10.78224790	0.375,-0.125,-0.125	0,0,0	0.241,0.241,0.241	313.3777598	-6.628916262101E+03
Expérimental [6]	10.627	0.375,0.375,0.375	0 0 0	0.242,0.242,0.242	-	-

On peut noter que la méthode B3LYP nous donne une meilleure énergie minimale..A notre connaissance, nous ne disposons pas d'aucune valeur expérimentale ni théorique concernant les paramètres géométriques pour la comparaison à nos résultat. Les valeurs des paramètres de maille obtenues par les calculs GGA sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs LDA Toute fois, on peut suggérer que l'approximation LDA sous-estime les valeurs alors que l'approximation GGA surestime les valeurs des paramètres de maille.

### III.6.3.Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro. Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$  ainsi que l'énergie de cohésion, au voisinage de l'équilibre. La procédure utilisée consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume du réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [7] qui est donnée par l'expression suivante:

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

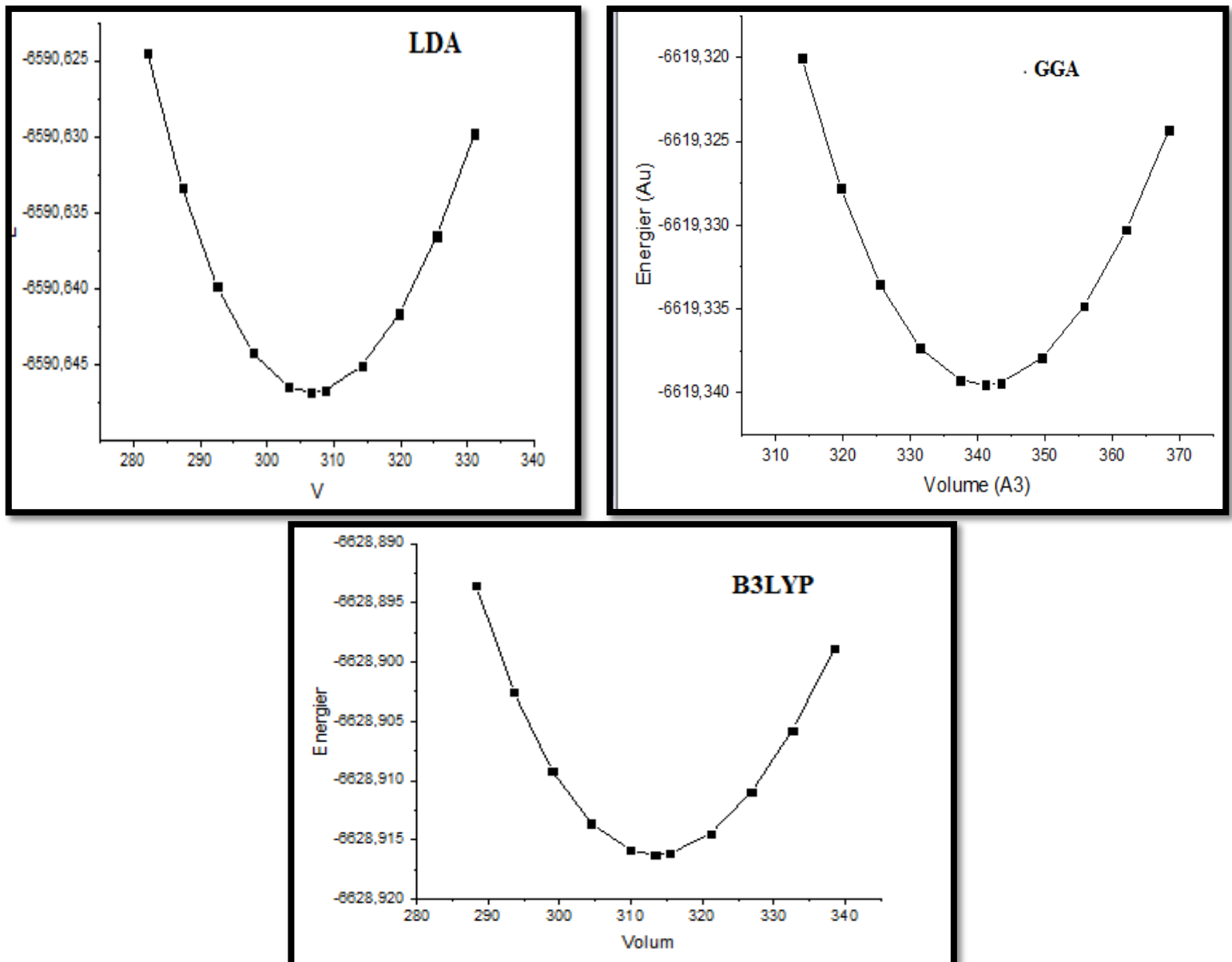
Le module de compression  $B_0$  est déterminé par:

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

Où  $V_0$  est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et  $E_0$  l'énergie totale par maille primitive à l'état d'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$ .  $B_0$  est la dérivée du module de rigidité en fonction de la pression  $P$  a une pression nulle

$$\left. \frac{\partial B_0}{\partial P} \right|_{P=0} = B'_0$$

Les calculs sont effectués en utilisant les approximations LDA ,GGA et B3LYP. Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  sont données dans la **Fig.III.3**



**Fig.III.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  avec LDA, GGA et B3LYP

Le **Tableau III.4** représentés les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux pour les trois approximations (LDA,GGA ,B3LYP) du composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ .

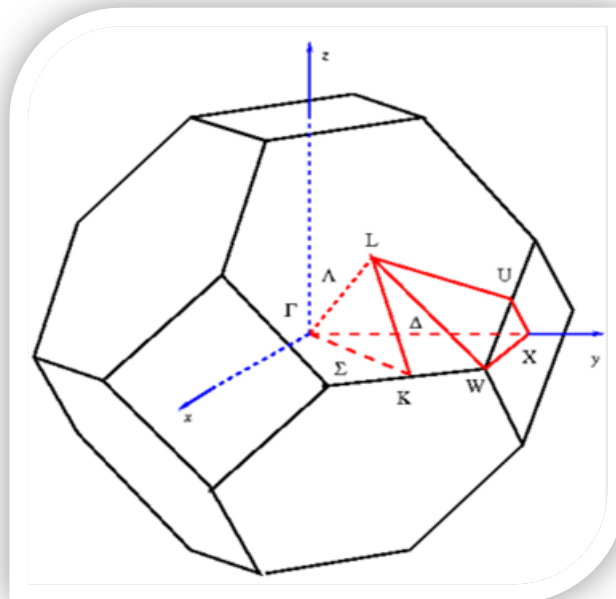
**Tableau III.4 :** Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$

	Volume $\text{Å}^3$	Module de rigidité $B$ (GPA)	Dérivé du module de rigidité $B'$
<b>LDA</b>	306.6401	86.20	3.96
<b>GGA</b>	341.0085	68.68	4.02
<b>B3LYP</b>	3.13.4234	85.80	3.87

Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique sur  $B_0$  et  $B'_0$  des matériaux considérés pour les comparer avec nos résultats. Nous constatons que la valeur de  $B$  de la méthode LDA est plus grande que celle obtenue par les méthodes GGA et B3LYP.

### III.7. Les propriétés électroniques du composé $\text{MgSc}_2\text{S}_4$

La **Fig.III.4** représente les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées qui est formée d'un octaèdre tronqué. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie :  $\Gamma$  (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.



**Fig.III.4:** Première zone de Brillouin d'un réseaux cfc selon les points de haute symétrie indiquée

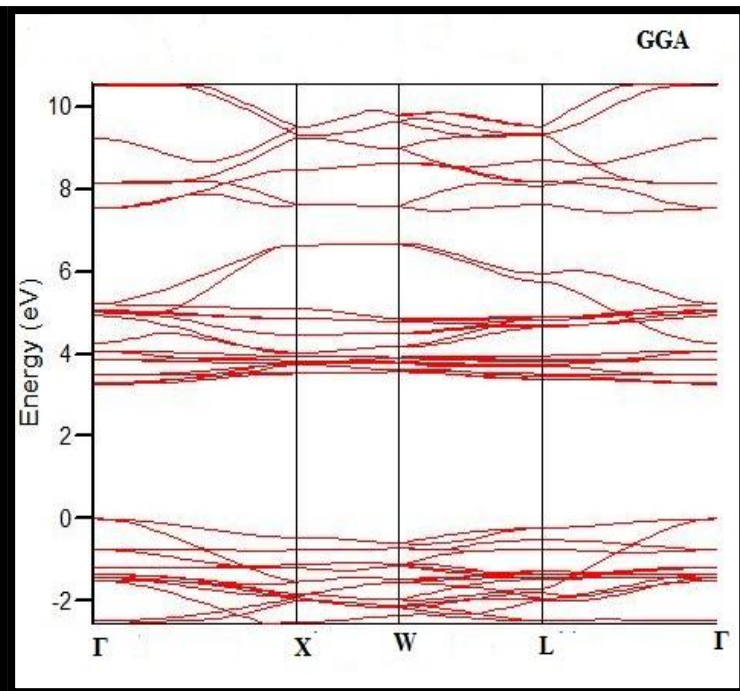
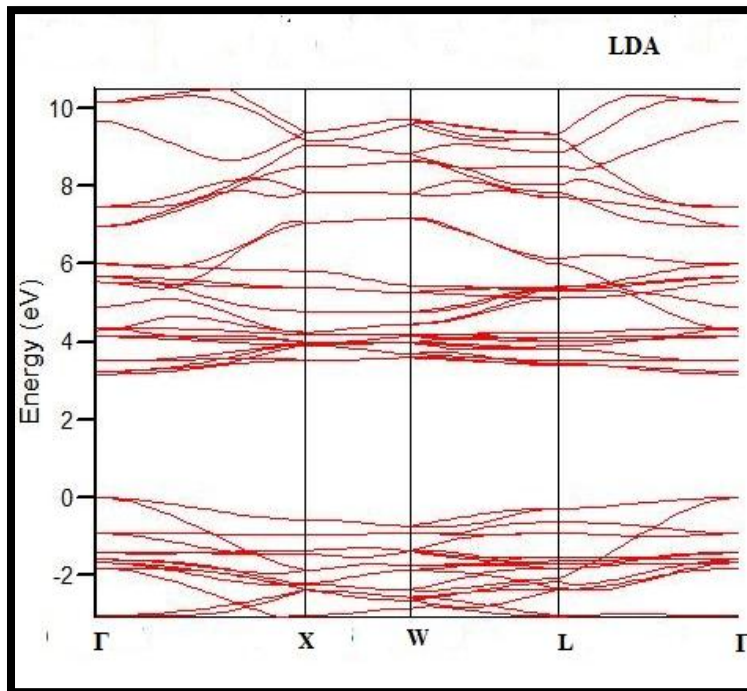
### III.7.1. Structure de bandes

Les **fig.III.5**, **Fig.III.6** et **Fig.III.7** représentent les structures de bandes électroniques de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  suivant les hautes symétries calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par les trois méthodes LDA,GGA et B3LYP. Les figures nous montrent la même topologie pour les trois structures de bande

#### ❖ Structure de bande pour LDA et GGA

Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur la **Fig.III.5** et **Fig.III.6** révèle une topologie similaire pour LDA et GGA. Les spectres de Structure de bandes électroniques sont entièrement identiques.

D'après les **Fig.III.5** et **Fig.III.6** pour les approximations LDA et GGA , nous remarquons que le spectre de structure de bandes du composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  dans le domaine énergétique [ -3 eV et 10 eV] Cette structure de bandes est composée de bandes de valence occupe l'intervalle d'énergie allons de (-3 eV et 0 eV) et deux bande de conduction  $\text{Bc}_1$  débute à partir de 3 eV et 7 eV pour LDA et GGA, $\text{Bc}_2$  débute à partir de 7.6 ev et 10.2 respectivement . On constate que, dans le cas des deux approximations, Le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  et le minimum bande de conduction se trouve au point  $\Gamma$  et par conséquent  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  possède un gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ).

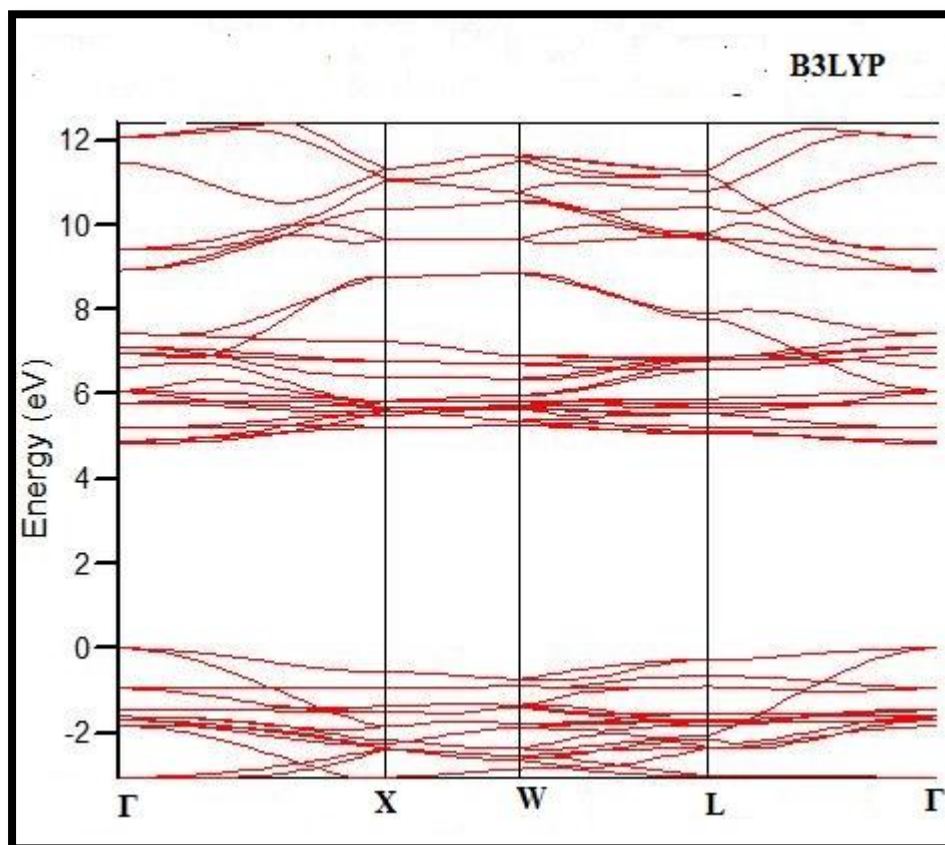


**Fig.III.5:** La structure de bande de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  pour LDA

**Fig.III.6:** La structure de bande de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  pour GGA

### ❖ Structure de bande pour B3LYP

D'après les Fig.III.7 pour l'approximation B3LYP, nous remarquons que le spectre de structure de bandes du composé MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> dans le domaine énergétique [-3 eV et 12 eV] Cette structure de bandes est composée de bandes de valence occupe l'intervalle d'énergie allons de (-3 eV et 0 eV) et deux bande de conduction BC<sub>1</sub> débute à partir de 4.5 eV et 8.4 eV et BC<sub>2</sub> a partir de 8.7 eV et 12.1 eV On constate que, Le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  et le minimum bande de conduction se trouve au point  $\Gamma$  et par conséquent MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> possède un gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ).



**Fig.III.7:** la structure de bande de MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> pour B3LYP

Le **tableau III.5** nous donne la valeur du gap pour les trois approximations.

**Tableau III.5:** Valeur du gap en (eV) pour LDA, GGA et B3LYP

Method	E <sub>g</sub> (eV)
LDA	3.1437
GGA	3.2466
B3LYP	4.8008

Approximations a notre connaissance, il n'existe pas de valeurs expérimentales ni théoriques pour la comparaison de nos résultats.

### III.7.2.La densité d'états électronique

Nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partiel density of state) pour  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ , en utilisant les trois méthodes LDA, GGA et B3LYP.. Sur les **Fig. III.8**, **Fig. III.9** et **Fig. III.10** nous avons présenté les diagrammes de ces densités obtenues. On remarque que les courbes présentent une ressemblance.

La bande de valence  $B_V$  débute de -7 eV jusqu'à -3,6 eV pour LDA et GGA alors que celle de la méthode B3LYP débute -8 eV jusqu'à -5 eV. Cette bande de valence provient des états p de Mg, d de Sc et de p de S avec une dominance du S. Donc, la bande de valence prend son origine des états hybrides de Mg(p), Sc(d) et S(p) Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente pour le matériau considéré.

La bande de conduction est divisée en deux bandes. La bande  $BC_1$  qui s'étale -0.2 eV jusqu'à 3 eV, provient des états Mg(p), de S(p) et de Sc(d) avec une dominance de sc(d).

La deuxième bande,  $BC_2$ , va de 3 eV jusqu'à 8 eV. Elle est dominée, essentiellement, par les états p de Mg.

✓ Densité d'état(DOS) de MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> avec LDA

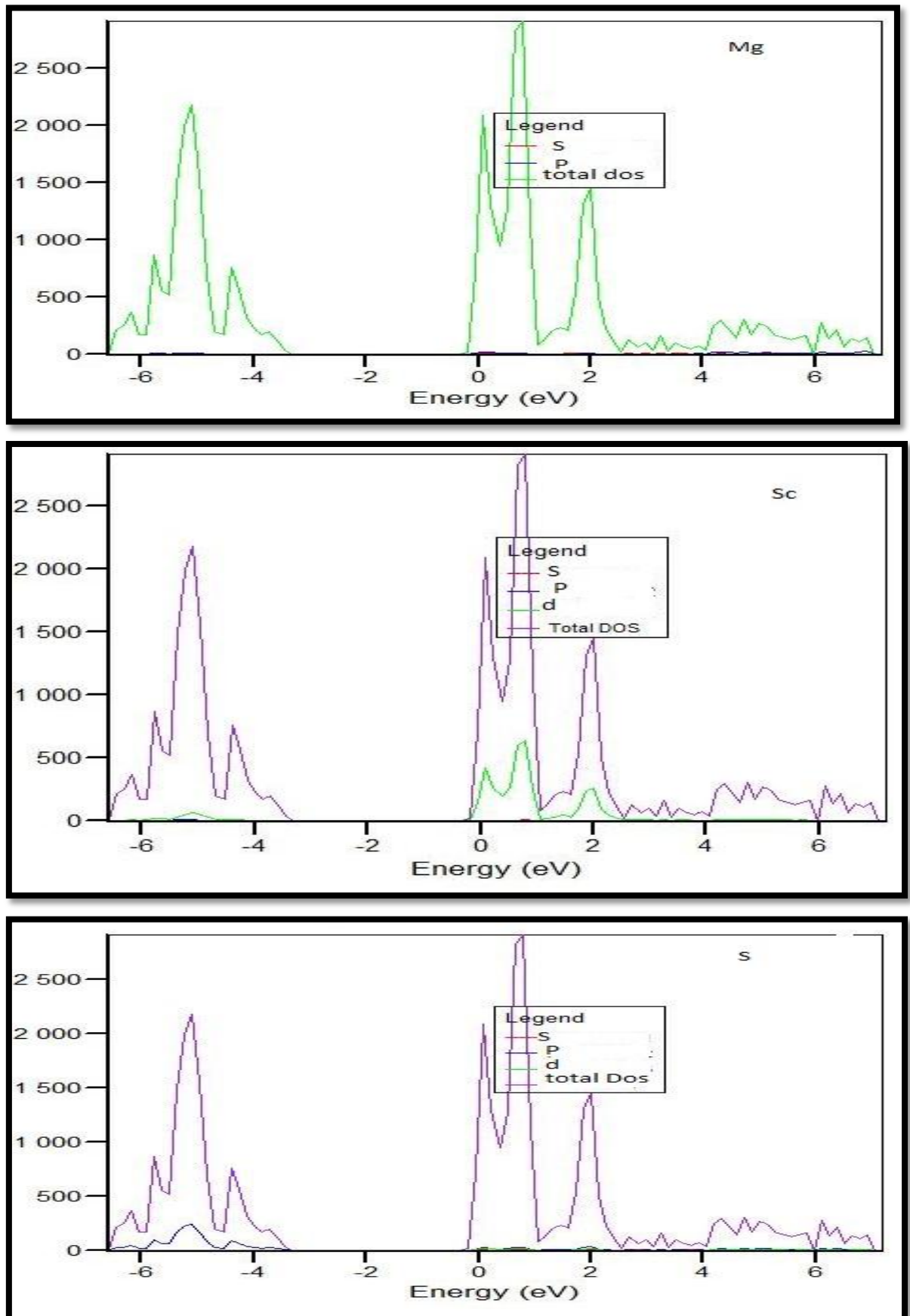
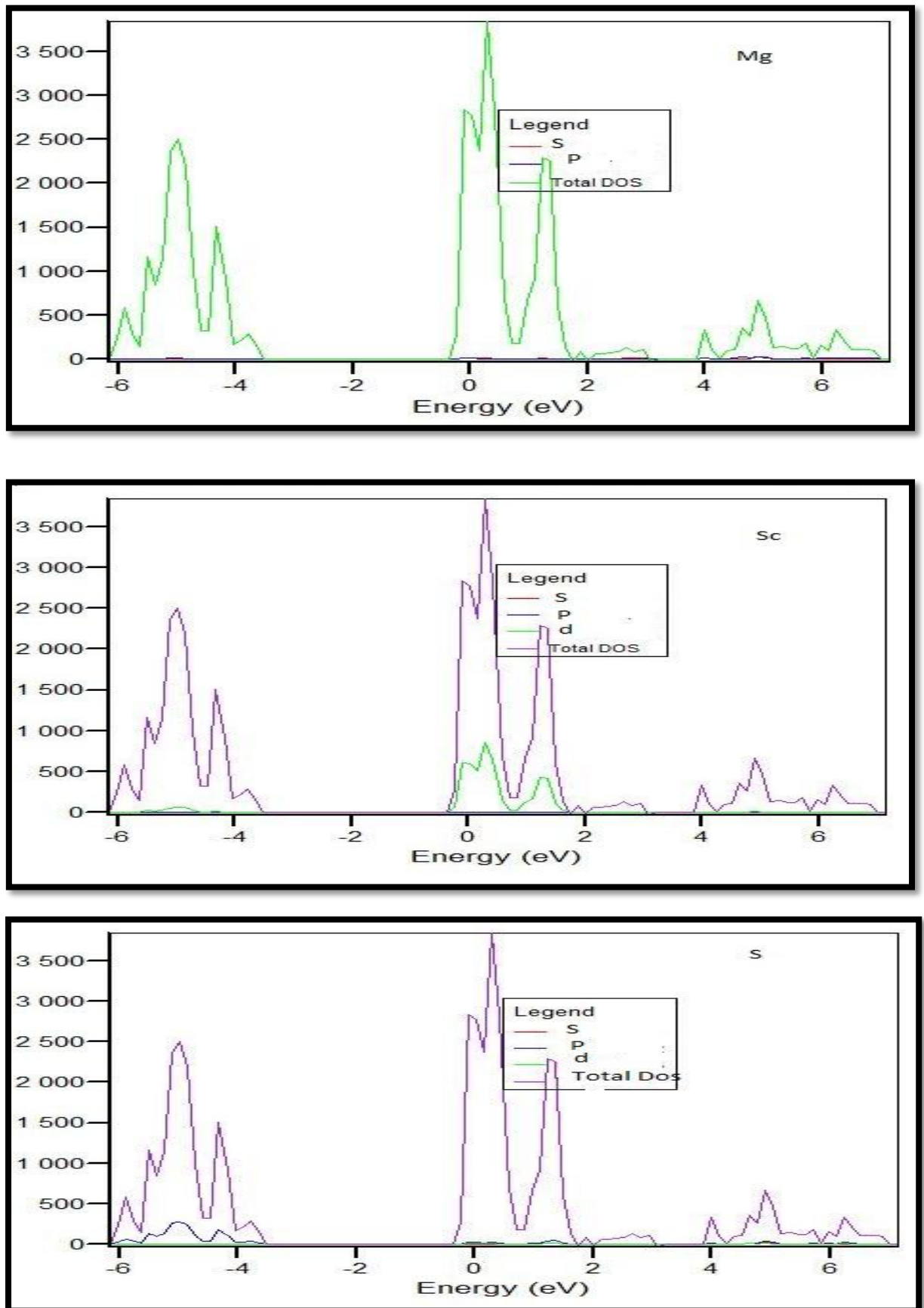


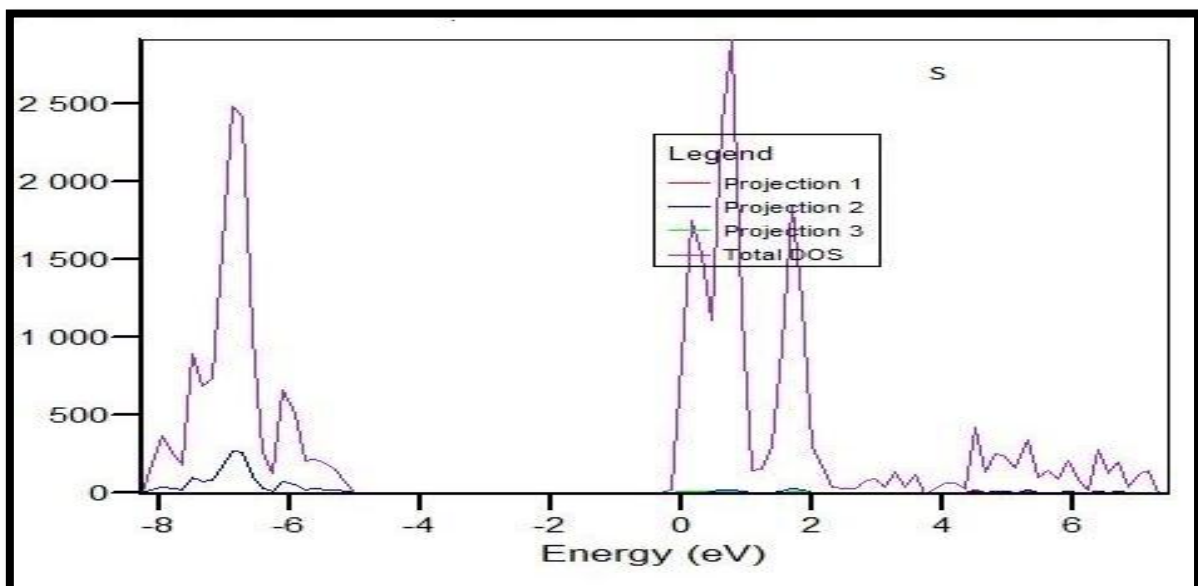
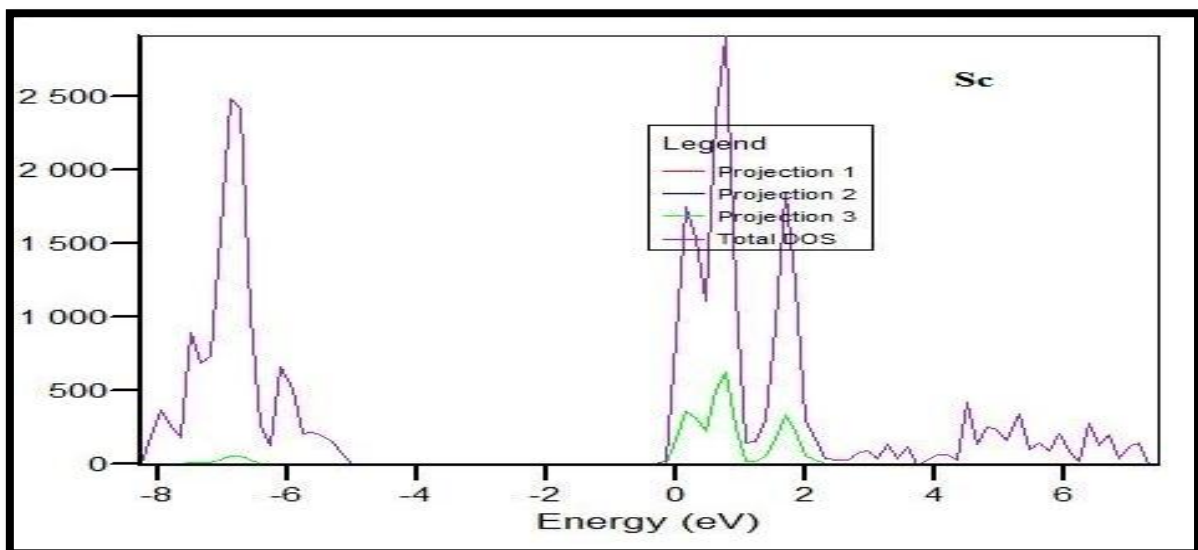
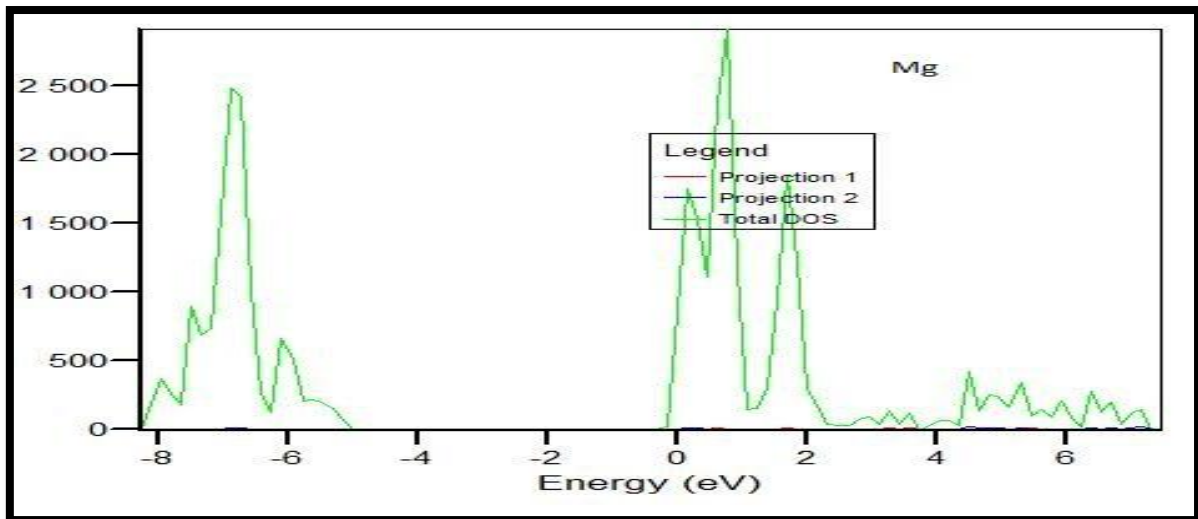
Fig. III.8: Densité d'états électroniques pour le composé MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> par la méthode LDA

❖ Densité d'état(DOS) de MgSc2S4 avec GGA



**Fig. III.9:** Densité d'états électroniques pour le composé MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> par la méthode GGA

## ❖ Densité d'état(DOS) de MgSc2S4 avec B3LYP



**Fig. III.10:** Densité d'états électroniques pour le composé MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> par la méthode B3LYP

### III.7.3. Analyse de population de Mulliken

Nous avons utilisé trois approximations LDA ,GGA et B3LYP pour distinguer la nature de liaison entre les atomes de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  . Nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de population de Mulliken.[8]. Les résultats de calcul de charges partielles des orbitales, de la charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ , sont rassemblés dans le tableau III.6.

Les calculs effectués, en utilisant la LDA , GGA et B3LYP, ont montré que des charge sont transférées entre atome.

- ❖ Dans le cas de l'approximation LDA , l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.626e et à 1.12e , respectivement..L'atome S reçoit une charge de 1.468 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg.
- ❖ Dans le cas de GGA l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.644e et à 2.154e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.49 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg
- ❖ Dans le cas de B3LYP l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.648e et à 2.198e, respectivement..L'atome S reçoit une charge de 1.511 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg

Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs pour LDA est  $\text{Mg}^{1.626+}\text{Sc}^{1.12+}\text{S}^{1.468-}$ , pour GGA est  $\text{Mg}^{1.644+}\text{Sc}^{2.154+}\text{S}^{1.49-}$  et pour B3LYP est  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ , ne sont pas purement ioniques [9]

En outre, une valeur positive de la population de recouvrement indique une liaison à caractère covalent, tandis qu'une valeur négative reflète le caractère ionique de la liaison.

Le **Tableau III.6** montre la population de recouvrement. Pour les trois approximations, les valeurs de la population de recouvrement sont les même pour les trois méthodes et elles sont toutes positives. Ce qui révèle un degré important de covalence pour ce composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ .

On peut remarquer que la liaison Mg-S est petite pour les trois approximations.

Tableau III.6: Résultats de l'analyse de population de Mulliken

	méthode	Atome A	Z	Charge total	Charge effectif	Atome B	Distance Entre A-B	recouvrement
MgSc <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	LDA	Mg	12	10.374	1.626	S	2.480	0.0054
						Sc	4.438	0
		Sc	21	18.878	1.122	S	2.586	0.023
						S	16	17.468
	GGA	Mg	12	10.356	1.644	S	2.575	0.054
						Sc	4.598	0
		Sc	21	18.842	2.158	S	2.677	0.029
						S	16	17.490
	B3LYP	Mg	12	10.352	1.648	S	2.497	0.054
						Sc	4.470	0
		Sc	21	18.802	2.198	S	2.605	0.025
						S	16	17.511

### III.8. Les propriétés élastiques du composé MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

#### III.8.1. Introduction

Les constantes élastiques des solides relient entre la mécanique et le comportement dynamique des cristaux et donnent des informations importantes à propos de la nature des forces exercée dans les solides, sur la nature des liaisons entre les plans atomiques voisins, le caractère d'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécaniques de la structure.

le calcul des constantes élastiques a été effectué par l'utilisation de l'expansion de Taylor [10] en termes de composantes des contraintes de second ordre :

$$E(\varepsilon) = E(0) + \sum_{i=1}^6 \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (\text{III. 3})$$

Où E (0) est l'énergie d'équilibre. Selon la notation Voigt, ces composants sont décrits par

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}; \varepsilon_2 = \varepsilon_{22}; \varepsilon_3 = \varepsilon_{33}; \varepsilon_4 = \varepsilon_{32}; \varepsilon_5 = \varepsilon_{13} + \varepsilon_{31} \text{ et } \varepsilon_6 = \varepsilon_{12} + \varepsilon_{21}$$

La phase cubique comporte trois constants élastiques notés:

$C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{12}$ . Ces constantes sont déterminées par trois configurations de contraintes différentes, respectivement:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

### III.8.2. Les constantes élastique

Les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C'$  calculées à 0 GPa, utilisant LDA, GGA et B3LYP sont énumérée dans le **Tableau III.7**. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{44}$  par rapport à  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , signifiant qu'ils sont plus résistant aux déformations de cisaillement qu'à la compression unidirectionnelle. Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs de GGA sont relativement inférieurs à celles obtenues par les calculs LDA et B3LYP. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau et les distances interatomiques calculées par la LDA et B3LYP sont relativement supérieures par rapport à celles calculées par GGA ; les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes.

**Tableau III.7:** Les valeurs des  $C_{ij}$  en (GPa) du  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  en LDA, GGA et B3LYP.

composée	Méthode	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C'$ (GPa)	$A_z$
$\text{MgSc}_2\text{S}_4$	<b>LDA</b>	172.1952058	40.26026685	183.3823	65.9675	2.7800
	<b>GGA</b>	124.9817857	40.79778269	177.2846711	42.092	4.2118
	<b>B3LYB</b>	166.875	46.3644	200.7326332	60.2553	3.331

Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zener,  $A_z$ , obtenues à 0 GPa pour  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  sont données dans le tableau III.7. Il a été trouvé que  $A_z \neq 1$  pour les trois approximations, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement **anisotropes**. Pour ces trois approximation  $A_z > 1$ , ce qui indique que  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  sont plus **rigide** suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

### III.8.3.Stabilité mécanique

Les conditions de stabilité mécanique d'un système cubique sont vérifiées

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{array} \right.$$

### III.8.4.Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  pour les trios approximations LDA, GGA et B3LYP sont données dans le **Tableau III.8**. On peut constater, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparé aux directions [110] et [100], confirmant ainsi qu'effectivement que [111] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [110] et [100] et elles sont plus lentes suivant [111].

**Tableau III.8:** les vitesses d'ondes en m/s suivant les directions principales [100], [110] et [111]

		$v_l^{100}$	$v_t^{100}$	$v_l^{110}$	$v_{t1}^{110}$	$v_{t2}^{110}$	$v_l^{111}$	$v_t^{111}$
MgSc <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	LDA	8108.5420	8367.7935	10515.7203	8367.7935	5018.7696	11203.7648	6334.9840
	GGA	7286.5170	8678.2523	10513.0557	8678.2523	4228.5994	11387.1863	6084.7944
	B3LYP	8070.6047	8851.5513	10952.8886	8851.5513	4849.6239	1175.6700	6464.9739

### III.8.5.Les modules d'élasticité

Les valeurs calculées de module de compressibilité, le module de rigidité, le module de Young, cisaillement et coefficient de poison obtenu à partir des constantes élastiques des Composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  en utilisant les formules présentées au chapitre II. Le **tableau III.9** présente ces quantités pour le matériaux  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  dans les trois Approximations LDA,GGA et B3LYB.

**Tableau III.9** : Les facteurs d'anisotropie ( $A$ ), le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et coefficient de Poisson ( $\eta$ ) pour  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  calculé par LDA ,GGA et B3LYP

	Méthode	$A_G$	$G_H$	$G_R$	$G_V$	$B_H$	$E$	$\eta$	$B/G$
$\text{MgSc}_2\text{S}_4$	B3LYP	0.1637	124.2055	103.8694	144.5416	86.5340	252.0326	0.0173	0.6967
	LDA	0.1202	121.7679	107.1194	136.4163	84.2385	246.5207	0.0122	0.6917
	GGA	0.2271	100.4014	77.5952	123.2075	68.8591	67.5638	0.00940	0.6858

Les modules élastiques isotropes ;  $B_H$ ,  $G_H$ , et  $E$  décroissent en valeurs quand on passe B3LYP vers GGA.

. Si l'on compare les modules de compressibilité  $B$  calculés à partir des  $C_{ij}$  avec ceux, des mêmes matériaux, obtenus à partir des équations d'états  $E(V)$  on peut constater un parfait accord entre les valeurs de  $B$  dérivées en se basant sur ces deux différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de  $B$  calculées à partir des  $C_{ij}$  et celles calculées à partir des  $EOS$  donne une idée générale concernant la fiabilité et l'exactitude de nos calculs des  $C_{ij}$ .

Le coefficient de Poisson  $\eta$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre  $-1$  et  $0.5$ , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction inter atomique, la valeur du  $\eta$  est habituellement près de  $0.25$  [11]. Pour les matériaux covalents  $\eta$  est petit ( $\eta = 0.1$ ), tandis que pour les matériaux métalliques  $\eta = 0.33$  [12]. Les valeurs de  $\eta$  calculées pour les trois approximations sont inférieures à 0.1, ce qui montre que les liaisons chimiques sont des liaisons covalentes, Les petites valeurs de  $\eta$  nous indiquent la stabilité mécanique de ce matériau

Pour déterminer si un matériau est fragile (brittle) où malléable (ductile), Pugh , a proposé la relation empirique ( $B/G = 1.75$ ). Pour  $B/G > 1.75$  le matériau est malléable et pour  $B/G < 1.75$  le matériau est fragile

D'après le Tableau... Les valeurs du rapport  $B/G$  sont inférieures à 1.75 pour les trois approximations Par conséquent ces systèmes peuvent être classés comme matériaux fragiles.

Nous ne disposons pas de données expérimentales et théoriques sur les propriétés élastiques de ce composé

### III.8.6. Température de Deby

Les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  de composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  calculées par l'utilisation de l'approche LDA,GGA et B3LYP à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  . sont dans le

**tableau (III.10).** Sur ce dernier nous pouvons constater la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de B3LYP a LDA a GGA. La température de Debye  $\theta_D$  est presque la même pour les trois méthodes elle est décroît.

**Tableau III.10:** Densité  $\rho$  (en g/cm<sup>3</sup>), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_m$  ;  $v_t$  ;  $v_l$  en m/s), et température de Debye ( $\theta_D$  en K)

	Méthode	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$V_l(\text{m/s})$	$v_t(\text{m/s})$	$V_m(\text{m/s})$	$\theta_D(\text{K})$
<b>MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub></b>	<b>B3LYP</b>	<b>2.562</b>	9920.4748	6962.7507	7557.7906	290.1352
	<b>LDA</b>	<b>2.619</b>	9703.4238	6818.6540	7400.0580	289.9011
	<b>GGA</b>	<b>2.354</b>	9280.1126	6530.8040	7086.1177	288.6187

### III.9.Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> par les trois approximations (LDA ,GGA et B3LYB) dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CRYSTAL09.

Nos résultats sont comme suit :

#### 1. Propriétés structurales

- ✓ Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume et le module de compressibilité

#### 2. Propriétés électroniques

- ✓ Nos calculs montrent que MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> est de gap direct
  - ✓ L'analyse de Mulliken indique la nature de liaison covalente pour MgSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

#### 3. Propriété élastiques

- ✓ L'expansion de Taylor a été utilisé pour le calcul des constantes élastiques
  - ✓ Le matériau est anisotrope et fragile
- ✓ Une prédiction des températures de Debye de ce composé a été donnée.

## Reference

- [1] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M.
- [2] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, University of Torino, University of Torino, Torino, Italy, 2006.
- [3] Crystal09 software [www.crystal.unito.it](http://www.crystal.unito.it)
- [4] Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* **3**, 214, 1982
- [5] *LoptCG*(Shell Procedure for numerical gradient optimisations) written and developed
- [6] [svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/53/64/1536490.cif](http://svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/53/64/1536490.cif) .
- [7] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 ~1955.
- [8] F. Birch, *J. Geophys. Res. B* **83** (1978) 1257.
- [9] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* **79** (2009) 125122.
- [10] Júlio R. Sambrano and Elen C.M. Toniatto " First-principles Simulation of Elastic Constants and Electronic Properties of GaN" 2014, **4**, 65-70 .
- [11] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** (2001) 1.
- [12] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* **45** (1954) 823.

## *Conclusion générale*

---

### *CONCLUSION GENERAL*

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états) et élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) de composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  en utilisant des fonctions de base de type Slater. dans le cadre de la DFT, on le traite avec trois approximations : la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA) et B3LYP implémentée dans le code CRYSTAL09.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants: Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité, les paramètres de maille obtenues par les trois approximations sont proche de ceux de l'expérience.

Nous avons déterminée les propriétés électroniques indiquent que la structure de bandes. Le calcul des structures de bandes confirme le nature gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) de composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$ . les constantes élastiques de  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  ont été calculés dans les trois approximations : LDA ,GGA et B3LYP. Ainsi les coefficients de poisson, module de Young, le module de cisaillement, la vitesse de son, le facteur d'anisotropie et la température de Debye.

A notre connaissance, aucune valeur expérimentale n'est disponible pour la comparaison de nos calculs en particulier pour le composé  $\text{MgSc}_2\text{S}_4$  apparemment, l'approximation B3LYP donne des meilleures performances par rapport à celle donnée par LDA et GGA.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CRYSTAL09 il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction tout les propriétés Physiques des matériaux.

## ANNEXE A: Bases atomiques

Mg	Sc
12 4 0 0 8 2.0 1.0 68370.0 0.0002226 9661.0 0.001901 2041.0 0.011042 529.6 0.05005 159.17 0.1690 54.71 0.36695 21.236 0.4008 8.791 0.1487 0 1 5 8.0 1.0 143.7 -0.00671 0.00807 31.27 -0.07927 0.06401 9.661 -0.08088 0.2092 3.726 0.2947 0.3460 1.598 0.5714 0.3731 0 1 1 2.0 1.0 0.688 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.28 1.0 1.0	21 6 0 0 8 2. 1. 208000. 0.000225 29700. 0.001927 6280.0 0.011094 1642.0 0.04997 494.64 0.17014 170.62 0.3688 66.62 0.4029 27.72 0.1449 0 1 6 8. 1. 499.4 -0.00558 0.00851 118.53 -0.0738 0.06021 39.01 -0.1160 0.2129 15.20 0.2493 0.3847 6.511 0.6985 0.4028 1.998 0.323 0.183 0 1 4 8. 1. 25.09 0.0016 -0.0331 9.62 -0.1360 -0.0713 3.979 -0.7059 0.1465 1.612 1.018 1.452 0 1 1 2. 1. 0.780 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.390 1. 1. 0 3 3 1. 1. 3.940 0.160 1.072 0.313 0.394 0.406
S	
16 6 0 0 8 2.0 1.0 109211.0 0.0002520 16235.206 0.0019934 3573.0286 0.0111177 943.23811 0.0498945 287.26179 0.1661455 99.914226 0.3627018 38.602137 0.4108787 15.531224 0.1457875 0 1 6 8.0 1.0 281.22171 -0.0057780 0.0081427 67.106575 -0.0665855 0.0565570 21.794135 -0.1203552 0.2039582 8.2097646 0.2741310 0.3973328 3.4178289 0.6463829 0.3946313 1.5452225 0.2925792 0.1544345 0 1 3 6.0 1.0 4.3752432 -0.1750000 -0.0613439	

1.8096201 -0.5938952 0.1272251
0.6833985 0.8298996 1.2215893
0 1 1 0.0 1.0
0.2413 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.106 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.383 1.0

## الملخص:

الهدف من هذا العمل هو حساب الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) للمركب  $MgSc_2S_4$  لهذا الغرض استخدمنا نظرية الدالية للكثافة DFT و طريقة الروابط القوية LCAO مع التقريبات LDA , GGA و B3LYP

ولقد حددنا الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) والنتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية.

هذا العمل انجز ببرنامج CRYSTAL 09

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

## Abstract:

The aims of this work is to calculation of structural, electronic and elastic compounds of  $MgSc_2S_4$ . The calculations are conducted in the framework of the density-functional theory (DFT) using a Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO).

We have used the approximations LDA ,GGA and B3LYP .

We have determined the structural, electronic and elastic properties. The results obtained are compared with other experimental and theoretical works.

The calculations were performed using CRYSTAL09.

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

## Résumé:

Le but du présent travail est le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé  $MgSc_2S_4$ .

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

Nous avons ainsi utilisé les approximations LDA ,GGA et B3LYP .

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

Ce travail est réalisé avec le code CRYSTAL09.

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