

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Mémoire de Master

Spécialité: Physique des matériaux

Thème

**Etude ab-initio de l'interaction électron-phonon dans MgB2**

Présenté par

Melle ALLAOUA KATIA

Et

Melle BOUZIDI YAMINA

Soutenu le: 20/10/2021

Devant le Jury composé de:

<i>MAHTOUT</i>	<i>Sofiane</i>	<i>Professeur</i>	<i>président</i>
<i>REZOUALI</i>	<i>KARIM</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>BOUFALA</i>	<i>Khaled</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Examineur</i>

Année universitaire 2020/2021

## ***REMERCIEMENTS***

*Tout d'abord, nous souhaitons adresser notre plus profonde gratitude et nos reconnaissances et les remerciements les plus vifs à notre encadreur **REZOUALI Karim** de nous avoirs donné la chance de travailler sur un thème de recherche d'actualité. On voudrait également lui témoigner sa patience, son soutien et ses conseils qui nous été précieux afin de mener notre travail à bon port.*

*Nous tenons aussi à remercier les membres du jury, **Messieurs BOUFALLA Khaled, et MAHTOUT Soufiane** pour l'attention portée à notre travail et pour avoir accepté de le juger.*

*Nous voudrions aussi exprimer notre gratitude à tous nos enseignants du département physique et au chef du département en particulier.*

*Les sentiments les plus profondes s'adressent à notre famille pour leurs soutiens constants et leurs encouragements tout au long de nos études. **Père et mère** nous voulons vous remercier pour tout votre soutien et l'amour que vous nous portez depuis notre enfance, et on souhaite que leur bénédiction nous accompagne toujours. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien fiable, merci d'être toujours là pour nous. Et paix à leurs âmes et toujours, ils sont dans nos cœur à jamais oublier.*

## *Dédicaces*

*Je dédie entièrement ce travail à ma très chère Yemma, que Dieu la bénisse.*

*Et à la mémoire de mon père, que la terre lui soit paisible*

*Pour leur soutien, aide, amour et sacrifices*

*À mon frère Ferdjellah et sa femme zouina et mon frère Mahmoud.*

*À ma sœurs Sabrina et son fils Nour Eddine et Houria et son fils Ayoub.*

*À mon fiancé Nassim qui n'a jamais cessé de m'encourager.*

*À ma binôme Katia et à toute la promotion physique des matériaux 2021.*

*À toutes mes amies Isra, Amani, Kenza, Kamilia et lamia.*

*Yamina*

## *Dédicaces*

*Je dédicace ce travail à tous ceux qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui, en témoignage de l'effort qu'ils ont déployé pour m'aider et qui a été toujours*

*Près de moi à me renforcer et me donner de l'espoir ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et affection.*

*A Mon fiancé Halim et la famille CHACHOU et KHETTACHE*

*Et mes sœurs profondément Fahima et son mari, son fils Sifeddine, Wanissa et son mari, son fils wassim, Karima, Lamia et mon frère Mourad.*

*A ma binôme Yamina et à toute la promotion physique des matériaux 2021*

*A mes parents, **mémoire** de ma mère et mon père disparu trop tôt. J'espère que, dans le monde, là où ils sont maintenant, il s'apprécient cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié **pour** le salut de ses âmes.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde*

*Katia*

## Table des matières

Introduction générale.....	1
<i>CHAPITRE 1 Propriété physique de MgB2</i>	
1 .1.Introduction :.....	5
1.2. Propriété structurale :.....	5
1.3. Propriété électronique :.....	6
1.4. Propriétés optique et vibration: .....	9
1-5. Propriété thermique :.....	12
Bibliographies .....	13
<i>Chapitre 2 : Théorie fonctionnelle de la densité</i>	
2.1. Introduction :.....	14
2.2. Equation de Schrödinger :.....	14
2.7. Théorème de Hohenberg et Kohn :.....	18
2.8. Equations de Kohn-Sham :.....	19
2.9.1 .L'approximation de la densité locale (LDA) :.....	21
2.9. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	21
2.12. Code de calcul : (Quantum ESPRESSO) .....	24
Introduction : .....	24
2.13. PWscf :.....	25
Bibliographies .....	26
<i>Chapitre III : Calculs et résultats</i>	
3. 1. Introduction .....	29
3 .2 .Détails de calculs.....	29
3. 3. Propriétés structurales :.....	30
3.4. Propriétés électroniques.....	31
3.5. Propriétés vibrationnelles .....	33
3.6. Interaction électron-phonon .....	36
3 -7. Conclusion.....	37
Bibliographies .....	39
Conclusion général .....	36
Résumé .....	36

## Table des Figures

Les figures	Page
<b>Figure 1.1.</b> Structure cristalline de $MgB_2$ ayant une symétrie hexagonale.	05
<b>Figure 1-2.</b> Structure cristallographique de $MgCNi_3$	06
<b>Figure 1.3.</b> Structure de bande et densité d'états du $MgB_2$ .	07
<b>Figure 1. 4.</b> Densité des états électroniques de $MgB_2$ .	
<b>Figure 1.5.</b> Densité totale du $MgB_2$ couche	08
<b>Figure 1.6.</b> Densité total et partielle du $MgB_2$ bicouches	08
<b>Figure 1.7.</b> Dispersion des phonons cas du $MgB_2$ massif.	10
<b>Figure 1.8.</b> Densité total et partielle des phonons ( $MgB_2$ couche).	11
<b>Figure 1. 9.</b> Courbes d'aimantation du $MgB_2$ à différentes températures. $1\text{emu/cm}^3 \square \square$ $4p*10^{-4}T$	12
<b>Figure. 3. 1.</b> Structure optimisée de $MgB_2$ . [structure de type $AlB_2$ ; groupe spatial hexagonal( $P6/mmm$ ), n° 191, avec Mg à (0,0,0] et B à (1/3,2/3,1/2). Les petites sphères sont des atomes B; les grandes sphères sont les atomes Mg	26
<b>Figure. 3. 2.</b> Structure de bande de $MgB_2$	27
<b>Figure. 3. 3.</b> Densité des états électroniques de $MgB_2$ .	28
<b>Figure. 3.4.</b> Courbe de dispersion des phonons dans $MgB_2$	29
<b>Figure. 3. 5.</b> Déplacements atomiques pour les modes optiques	30
<b>Figure. 3. 6.</b> Fonction spectrale isotrope d'Eliashberg et contribution cumulée à la force de couplage électron-phonon (ligne pointillée rouge).	31
<b>Figure. 3. 7.</b> gaps supraconducteurs le long de l'axe réel.	32
<b>Figure. 3. 8.</b> gaps supraconducteurs le long de l'axe imaginaire.	32

## Liste des Tableaux

Les tableaux	Page
<b>Tableau 1.1</b> :Représentations des modes de vibrations du $MgB_2$ pour le cas massif, une couche et bicouches	11

# NOMENCLATURE

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « En anglais : Density Functional Theory ».

**LDA**: Approximation de la Densité Locale « En Anglais : Local Density Approximation ».

**GGA**: Approximation du Gradient Généralisé « En anglais » Generalized Gradient Approximation).

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ».

**DOS** : Densités des Etats «En anglais : Density Of States DOS ».

**SCDFT** : La théorie de la fonctionnelle de la densité pour les supraconducteurs ().

**BCS** : des travaux fondateurs de Bardeen, Cooper et Schrieffer .

**DFPT** : la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité.



# **Introduction générale**

### Introduction générale

Depuis l'événement voici une quarantaine d'années d'ordinateurs puissants, les méthodes numériques remplacent de plus en plus les méthodes analytiques. Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée, car maintenant il est possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

La supraconductivité a été découverte en 1911 par le néerlandais Kammerlingh Onnes trois ans après avoir réussi la liquéfaction de l'hélium. En mesurant la résistance électrique d'un barreau de mercure, il a observé une chute brutale de cette résistance pour des températures en dessous de 4 K (-269.15°C), ce qui n'était pas le cas pour les autres métaux étudiés, dont la résistance paraissait décroître progressivement. Une année après cette découverte Onnes a observé le même phénomène pour l'étain et le plomb ; ce dernier qui est un très mauvais conducteur à température ambiante perd sa résistance en dessous d'une température de 6 K (-267.15°C). L'étain quant à lui devient supraconducteur à 3.7 K (-269.45°C) [2].

Ce seuil de température, au-dessus duquel le matériau perd sa supraconductivité, est appelé température critique  $T_c$  [2]. En 1933, H. Meissner et R. Ochsenfeld découvrirent une autre propriété des supraconducteurs: le diamagnétisme parfait. En effet, un supraconducteur devient imperméable au champ magnétique en fonctionnant au-dessous de sa surface critique. Cette propriété est appelée effet Meissner. Cela se traduit par une variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique semblable à celle représentée sur la figure I-I. L'expulsion des lignes du champ se traduit par une force répulsive entre le supraconducteur et la source de champ magnétique [2]. Récemment, en 2001, un nouveau matériau,  $MgB_2$ , est apparat avec une  $T_c$  de 39K (-234.15°C)/40 K et (-233.15°C) [3-4] et a donné lieu à des résultats très importants [4].

Au cours des 30 dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été la méthode dominante pour la simulation de la mécanique quantique des systèmes périodiques. Récemment, cette méthode a été adoptée par les chimistes quantiques et est devenue très largement utilisée pour la simulation des surfaces d'énergies dans les molécules. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie de l'état fondamental dans laquelle l'accent

est mis sur la densité de charge en tant que quantité physique adéquate. La DFT s'est avérée très efficace en décrivant les propriétés structurales et électroniques dans une vaste classe de matériaux, allant des atomes et molécules à des cristaux simples. De plus, la DFT est simple en termes de calcul. Pour ces raisons, elle est devenue un outil commun dans les calculs des premiers principes visant à décrire ou même à prédire les propriétés des systèmes moléculaires et de la matière condensée. A la fin des années 1920, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi. Au milieu des années 1960 viendra les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. La DFT a été développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'idée de base de la Théorie de la fonctionnelle de la densité -DFT est apparue aux débuts de la mécanique quantique : au lieu d'utiliser la fonction d'onde, on peut étudier la densité électronique. La fonction d'onde n'est pas une observable et il faut prendre le carré du module pour trouver une signification physique, alors que la densité électronique est une observable et a une signification physique directe. Cependant le développement de méthodes de calcul efficaces basées sur la densité électronique a été beaucoup plus tardif que pour la fonction d'onde. Des premières approches ont été proposées vers 1927, mais dans ces approches un système constitué de deux fragments est moins stable que ses fragments pris séparément.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes ab-initio qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent «raisonnables».

Ce travail contribue à l'étude des propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles, optiques, et supraconductrice de  $MgB_2$ . Cette propriété est due essentiellement au couplage électron-phonon. La totalité du travail est numérique et utilise les méthodes de calcul du premier principe implémentées (ab-initio) dans le code PWSCF (Quantum Espresso).

Ce travail sera divisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous exposerons les propriétés structurales, électroniques, optique, vibrationnelles et thermiques de  $MgB_2$ , qui sont disponibles dans la littérature. Dans le deuxième chapitre nous avons présenté l'essentiel de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le dernier chapitre englobe les détails de calcul ainsi que les résultats obtenus dans ce travail et la comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature. Finalement, une conclusion générale, résumant les principaux résultats de ce travail.

## Bibliographie

- [1] Badr-Eddine. Nabil Brahmi. Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc. Université Abou Bakr Belkaid. Tlemcen.2013.
- [2] El hadj Ailam, Machine synchrone à plots supraconducteurs: Etude et réalisation, Thèse Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Génie Electrique, juin 2006.
- [3] J. Nagamatsu, N. NaKagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature, 63-64 (2001) 412.
- [4] Abdelaziz Ramzi, Etude de l'aimantation irréversible, de la densité de courant critique et de la susceptibilité dans les nouveaux supraconducteurs, Thèse Pour l'obtention du titre de Docteur, Faculté des Sciences d'Agadir, 2006.
- [5] Youb. Oumelkheir. Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites. Universite Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.2019.
- [6] A. Rouabhia, Mémoire de magister, « Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des anti pérovskites  $Fe_3MC$  (M= Zn, Al, Ga, et Sn) », UST. Oran (2010).

***CHAPITRE 1 :***  
**Propriété physique de MgB<sub>2</sub>**

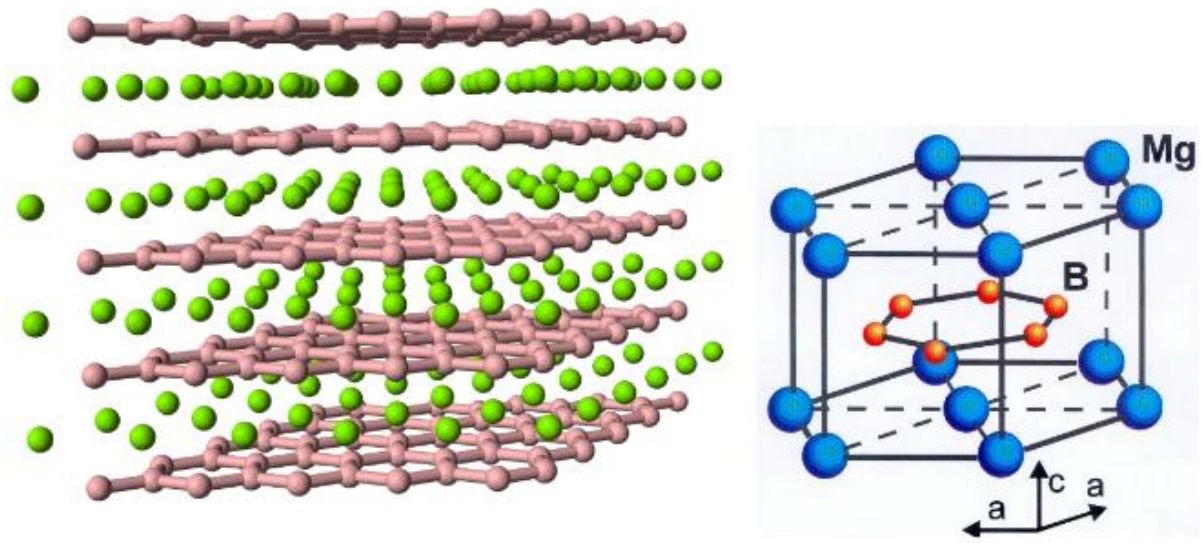
## 1.1.Introduction :

La di borure de magnésium (MgB<sub>2</sub>) est connue comme un supraconducteur particulier, cette propriété est due essentiellement au couplage électron-phonon. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce comportement dont on propose de faire le tour sur ses propriétés.

## 1.2. Propriété structurale :

La structure de MgB<sub>2</sub> est composée de plans hexagonaux de bore séparés par des atomes de magnésium alignés sur les centres des hexagones.

Une symétrie hexagonale présentée par le composé de (space-groupe P6/mmm) avec les vecteurs de translation de la maille élémentaire sont  $(\sqrt{3}/2a, 1/2a, 0)$ ,  $(0, b, 0)$ ,  $(0, 0, c)$  avec  $a=b = 3.083\text{Å}$ ,  $c=3.521\text{Å}$  et  $c/a = 1.142$  [1]. Et la longueur de liaison B-B =  $1,7830\text{Å}$  et celle longueur de liaison Mg-B =  $2.5068$  [2] avec un angle B-B-B =  $120^\circ$ .



**Figure 1.1:** Structure cristalline de MgB<sub>2</sub> ayant une symétrie hexagonale.

Exemple : Structure cristallographique Mg<sub>x</sub>CyNi<sub>3</sub>

MgCNi<sub>3</sub> cristallise avec une structure cubique pérovskite idéale, avec un paramètre de maille  $a = 3,816\text{Å}$ . La structure de pérovskite idéale présente un seul réseau cubique avec un groupe spatial de Pm3m, où les atomes de Mg occupent les sommets du cube, les atomes de C sont situés au centre et les atomes de Ni sont situés sur les faces. Les positions atomiques sont: Mg( $a, a, a$ ), C ( $b/2, b/2, b/2$ ), Ni ( $0, 3c/2, 3c/2$ ). [3]

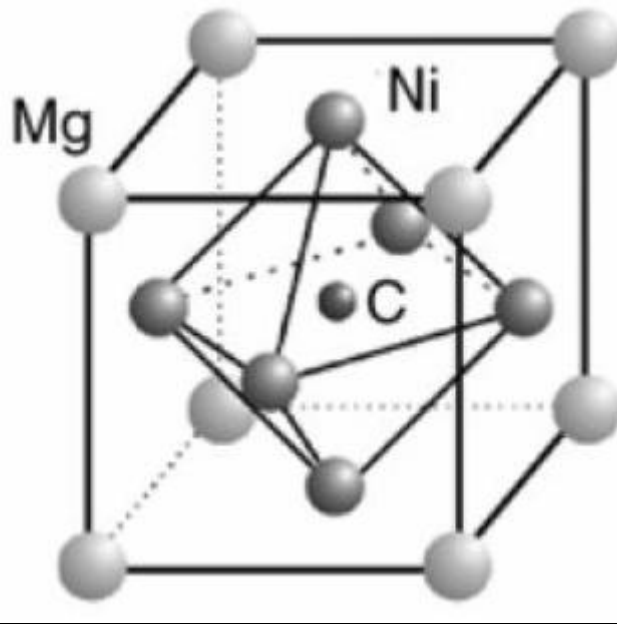


Figure 1.2 : Structure cristallographique de MgCNi<sub>3</sub> [4]

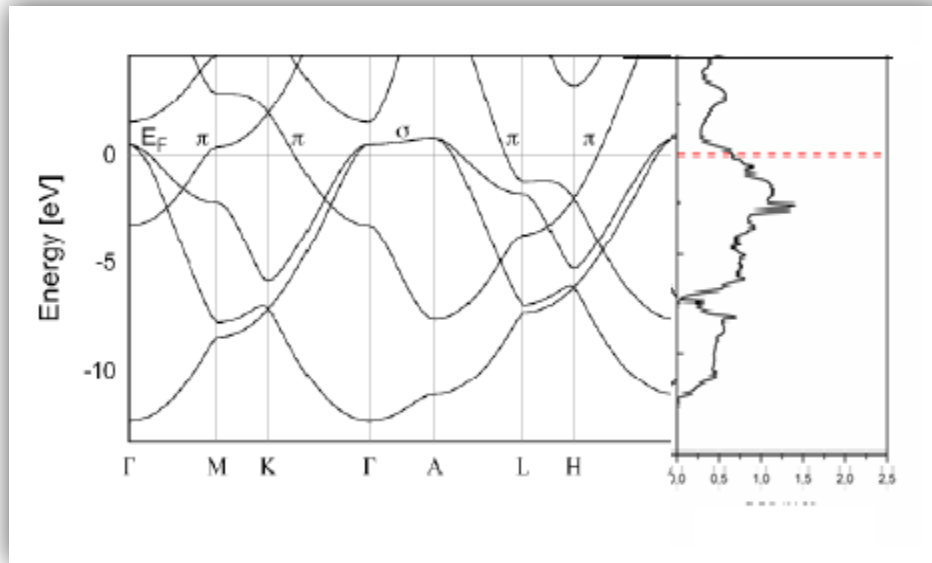
### 1.3. Propriété électronique :

Le matériau MgB<sub>2</sub> est représenté par des bandes d'énergie et densité d'états (DOS) comme il est montré sur la figure (1.3) et (1.4), donc il existe principalement trois bandes:

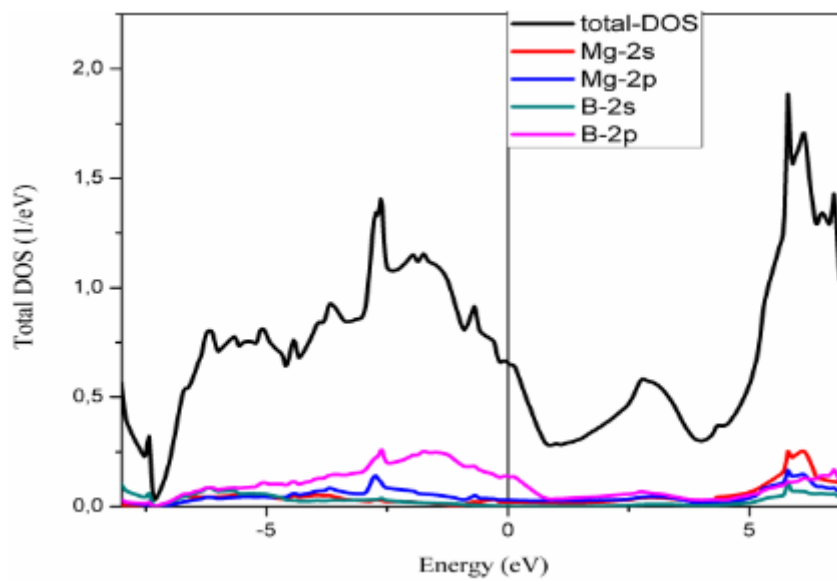
- Une bande  $\delta$  correspondant à l'hybridation px-py ( $sp^2$ ) dans le plan des atomes de bore.
- Deux bandes  $\pi$  (anti bande)

La contribution des bandes de Valence de conduction appartient à Mg-2p, B-2p et Mg-2S montré dans la **figure 1.3**.





**Figure 1. 3.** Structure de bande et densité d'états du MgB<sub>2</sub>. [5]



**Figure 1. 4.** Densité des états électroniques de MgB<sub>2</sub>. [5]

La simplicité structurale de MgB<sub>2</sub> permet des études théoriques et numériques fiables.

Elles ont mis en évidence l'existence de deux familles d'électrons dans ce composé, deux familles avec très peu d'échanges entre elles, ce qui est très inhabituel dans les composés métalliques.

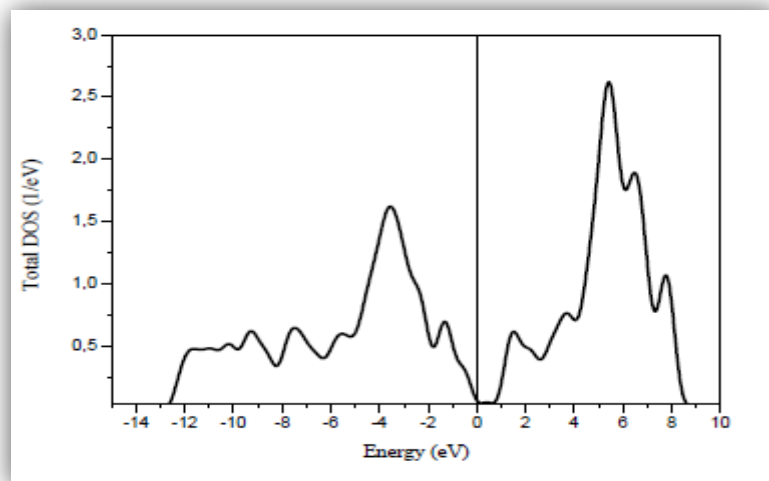
On appelle modèle à deux bandes ou bien connu par la formulation du modèle BCS car il est impossible que deux bandes aux propriétés supraconductrices très différentes puissent coexister.

### 1. 2.1. Propriétés électronique MgB<sub>2</sub> en couches

La détente de MgB<sub>2</sub> sous forme stratifiée nécessite que les atomes soient dans le même plan. Sous l'effet des confinements, la métallicité disparaît et la structure de couche étudiée révèle le comportement de semi-conducteur avec une valeur de  $E_g=1,1$  eV.

Par contre à deux couches MgB<sub>2</sub> perd de nouveau sa supraconductivité. Ce changement de comportement affecte les propriétés physiques de manière générale et en particulier le couplage électron-phonon et le mode de vibration des phonons. [5]

➤ une seule couche



**Figure 1.5.** Densité totale du MgB<sub>2</sub> couche. [5]

➤ deux couches

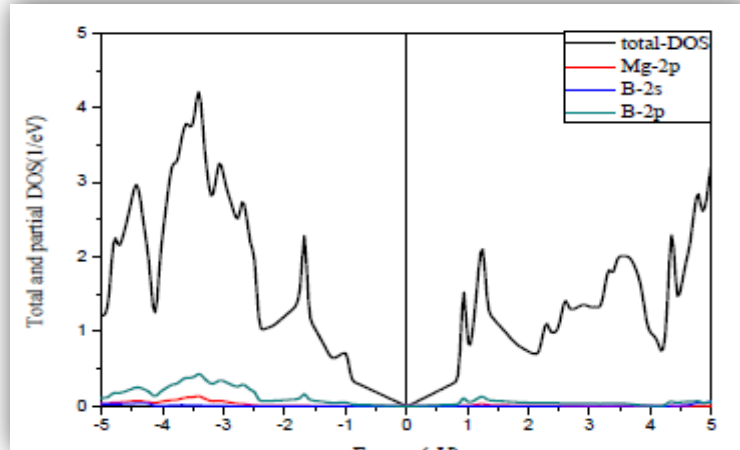


Figure 1.6. Densité total et partielle du MgB<sub>2</sub> bicouches. [5]

#### 1.4. Propriétés optique et vibration:

##### Cas massif:

Dans la gamme d'énergie de 35 MeV ( $200-300\text{cm}^{-1}$ ) la principale contribution de l'atome de magnésium ( $282\text{cm}^{-1}$ ), on trouve une grande densité de phonons. Mais avec un couplage faible entre phonons et électrons au niveau de Fermi ce qui fait par conséquent une diminution de la supraconductivité. En fait, dans la gamme d'énergie d'environ 70 MeV ( $600-800$ )  $664\text{cm}^{-1}$  se produit le plus important couplage.

Les modes E<sub>2g</sub> correspondants aux phonons au point  $\Gamma$  qui sont fortement anharmoniques sont liés aux vibrations qui allongent et contractent les liaisons B-B au sein des plans. Il apparaît à 70 MeV ( $664\text{cm}^{-1}$ ). [6]

Tout comme la cellule unitaire attendue, tous les modes sont très dispersés mais divisent presque entièrement dans les bandes acoustique (moins de 40 MeV) et optique (50 à 100 MeV) la seule exception est le long de la direction **A S**.

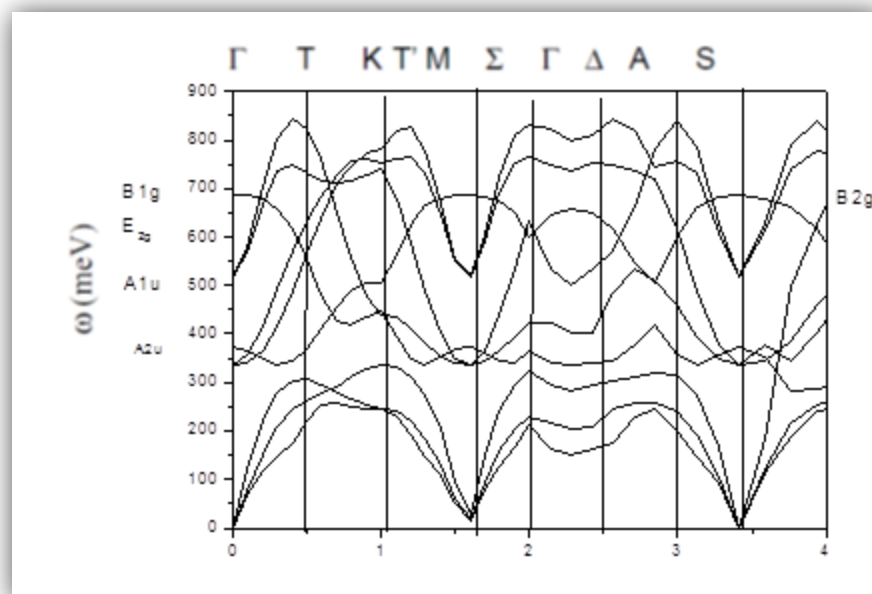
Tous les modes optique sont faiblement dispersés le long de la direction  $\Gamma$  **A**, traduisent la nature en couches de la structure cristalline du MgB<sub>2</sub>.

Le couplage électron-phonon dépend de la symétrie des modes et exactement les modes E<sub>2g</sub> au centre de la zone ( $\Gamma$ ).

Le plus intéressant de MgB<sub>2</sub> réside précisément dans la création d'un système dans lequel ces deux familles comprennent à peu près le même nombre d'électrons, mais avec des propriétés nettement différentes, l'une des familles est constituée d'électrons qui se trouvent dans les plans de bores par contre les électrons de l'autre famille peuvent se déplacer dans toutes les directions.

Les électrons dans le plan du bore interagissent fortement avec la vibration de l'atome de bore.

C'est parce que ces interactions sont si particulière qu'elles créent des paires de mécanismes standards Copper a qui explique l'émergence de la supraconductivité à des températures aussi élevées pour la théorie BCS. L'apparition de la supraconductivité dans cette famille électrons peu affecté la supraconductivité des autres électrons qui n'ont pas un couplage particulier malgré eux.



**Figure 1.7.** Dispersion des phonons cas du MgB<sub>2</sub> massif. [5]

### Cas 2D:

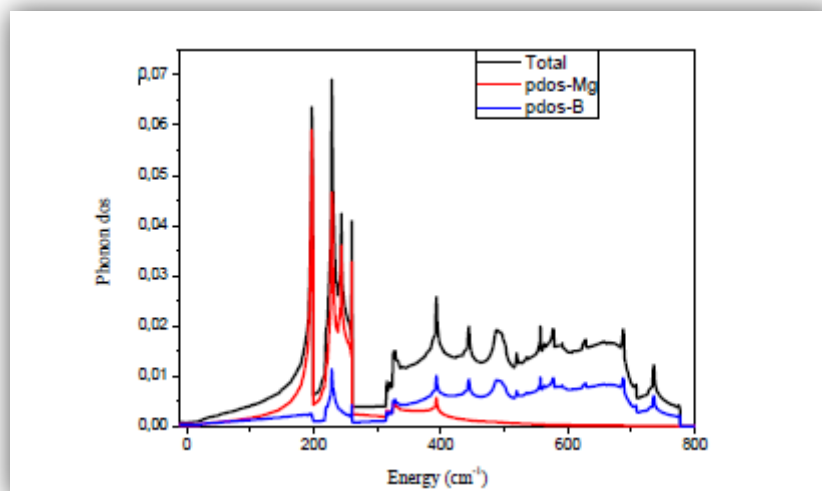
L'influence du confinement change le supraconducteur au semi conducteur, les modes de vibration et la structure de la densité des phonons confirment ce résultat.

On remarque dans la figure (1.8) qu'il existe une contribution des atomes **Mg** de basses fréquences et des atomes **B** en haute fréquences et qu'il ya un écart de fréquence qui sépare le mode optique et acoustique.

**Tableau 1.1** : Représentations des modes de vibrations du MgB<sub>2</sub> pour le cas massif, pour une couche et une bicouche.

Une Couche	Deux couches	Massif
<b>Modes de vibration (<math>cm^{-1}</math>) au centre de zone de Brillouin</b>		
$\omega (1 -1) = 5.6 A_1$	$\omega (1 -1)=10.1A_1 L_1$	$\omega (1 -1)=15.6 A_{2u}$
$\omega (2 -3)=15.7 E_-$	$\omega (2 -2)= 68.0 A_1 L_1$	$\omega (2 -3)=19.3 E_{1u}$
$\omega (7 -8)=560.1 E_{2-}$	$\omega (3 -4)=102.8 E L_3$	$\omega (4-5)=334.1 E_{1u}$

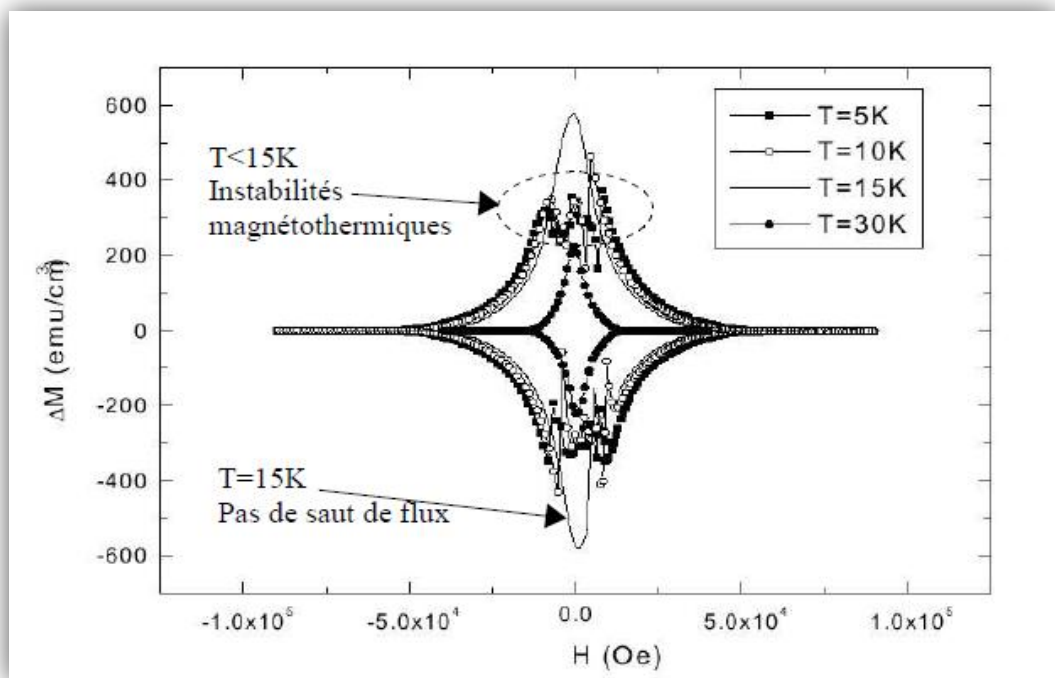
**NB** : La théorie QHA (quasi particule harmonique approximation) permet de calculer les phonons acoustiques qui ont une contribution majeure sur les propriétés thermodynamiques à cause de l'interaction phonon-phonon. [7.8]



**Figure 1.8.** Densité total et partielle des phonons (MgB<sub>2</sub> couche). [5]

### 1-5. Propriété thermique :

Le MgB<sub>2</sub> est un matériau avec une température critique qui se situe autour des 39 K. C'est à dire est banni des applications chaudes (à l'azote liquide), et avec l'énorme avantage de pouvoir prendre n'importe quelle forme et d'être facilement usinable, le di borure de magnésium peut avoir une majeure utilisation de supraconducteurs massifs à basse température.



**Figure 1.9.** Courbes d'aimantation du MgB<sub>2</sub> à différentes températures.  $1 \text{ emu}/\text{cm}^3 \square \square$   
 $4\text{p} \cdot 10^{-4} T$

On remarque dans la courbe d'aimantation de nombreux saut de flux pour un fonctionnement à des températures inférieures à 15 K.

Le MgB<sub>2</sub> dans son état actuel est difficilement utilisable pour le blindage magnétique proche des mono domaines d'YBaCuO.

Si la température atteint 20 K, l'application de blindage pourrait être très intéressante, mais avec un système de réfrigération à l'aide d'une régulation de température.

On conclut que MgB<sub>2</sub> offre une meilleure solution si le problème de la température est réglé.[9].

## Bibliographies

- [1] Dao Vu Hung, Etude théorique de l'état de vortex dans de nouveaux supraconducteurs: MgB<sub>2</sub> Et PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, Thèse, Docteur de l'université Joseph Fourier-GrenobleI (physique), 17Janvier 2006.
- [2] E. Nishibori, M. Takatah. M. Sakata, H. Tanaka, T. Muranaka, J. Akimitsu; " Bonding Nature in MgB<sub>2</sub>.. (2001).
- [3] Q. Huang and all, Temperature dependence of the structural parameters of the non-oxyde perovskite. Superconductors MgCNi<sub>3</sub>, Physica. C. **363** (2001) 215-218.
- [4] T. Klimczuk and all, The effect of Fe and Ru substitution on the superconductivity In MgCNi<sub>3</sub>, Solid State Communications **132** (2004) 379–382.
- [5] Halima ZAARI. Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux Cas de ZnTe, CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgB<sub>2</sub>, (2015)
- [6] B.D. Josephson Phys. Letters 1. **251**,(1962)
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B6Condensed Matter **64**.189 .(1986).
- [8] H. B. G. Casimir. On Bose-Einstein condensation. Fundamental Problems in Statistical mechanics III, Ede. G. D. Cohen, **188** (1968).
- [9] S. X; Dou, X. L. Wang, J. Horvat, D. Milliken, A. H. Li, K. Konstantinov, E. W. Colling, M.D. Sumption, H. K. Liu, "Flux jumping and bulk-to-granular transition in the magnetization of a compacted and sintered MgB<sub>2</sub> superconductor", Physica. C, Vol. 361.**pp79-83**. (2001).





***Chapitre 2 :***  
***Théorie fonctionnelle de la densité***

## 2.1. Introduction :

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [1] en 1927 et Enrico Fermi [2] en (1927,1928) qui ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique  $\rho(r)$ . Elle est basée sur l'hypothèse que les mouvements des électrons sont découplés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats des électrons libres. Dirac [3] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte dans un gaz homogène d'électrons. La chose qui a fait que cette nouvelle approche n'aille plus loin est le fait que le terme de corrélation électronique soit manquant.

La théorie fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes ab-initio qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables dans les dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapides.

## 2.2. Equation de Schrödinger :

La résolution de l'équation de Schrödinger [4,5,6] permet de décrire les propriétés physicochimiques d'un système de particules. Elle s'écrit sous la forme :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

- E : énergie électronique.
- $\Psi$  : fonction d'onde du système.
- H : Hamiltonien du système (N noyaux et N électrons) qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_e + U_{ee} + U_{eN} + T_N + U_{NN}$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$U_{ee}$  : énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$U_{NN}$ : énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

$U_{eN}$ : énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

En développant chaque terme, on aura :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 z_\alpha z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.2)$$

$m_i$ : La masse de l'électron  $i$ .

$M_\alpha$  : La masse du noyau  $\alpha$ .

$z_\alpha, z_\beta$  : Les nombres atomiques des noyaux.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous forme suivant :

$$H\Psi = \left[ \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 z_\alpha z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (2.1) n'est pas possible que pour les systèmes hydrogénoides. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

### 2.3. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique):

Selon Born et Oppenheimer [7], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{eN} \quad (2.4)$$

L'équation d'onde pour le système s'écrit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.5)$$

- $E_e$  : l'énergie électronique avec l'approximation du Born Oppenheimer.
- $\Psi_e$  : fonction d'onde du système avec l'approximation du Born Oppenheimer.
- $H_e$  : Le Hamiltonien du système avec l'approximation du Born Oppenheimer.

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (2.5) dont les premières sont celles de Hartree [8] et de Hartree-Fock [9] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système alors on fait appel à l'approximation de Hartree-Fock.

#### 2.4. Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants (1928) [10]. Le potentiel de Hartree signifie que l'électron considéré subit un champ électrostatique des noyaux et un champ électrostatique moyen créé par tous les électrons restants. L'approximation de Hartree réduit un grand nombre de problèmes d'un électron dans l'équation de Schrödinger. De ce fait, la fonction d'onde  $\Psi$  à  $n$  électrons se ramène à un produit de  $n$  fonctions d'ondes  $\psi_i$  à un seul électron :

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) \quad (2.6)$$

Où  $H$  est l'Hamiltonien mono-électronique.

$$\psi(\vec{r}_1 \dots \dots \dots \vec{r}_n) = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.7)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un problème de  $N_e$  d'électrons à celui d'un seul électron :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i^2 + \mathbf{V}_r(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_H^I(\mathbf{r})\right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.8)$$

- $\mathbf{V}_r(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^{N_i} \frac{z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}$  : est le potentiel extérieur du noyau.
- $\mathbf{V}_H^I(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  : est le potentiel de Hartree, el décrit le champ moyen des autres électrons.

## 2.5. Approximation de Hartree-Fock :

Les équations de Hartree-Fock [11, 12,13] ont été obtenues en 1930 à partir de la méthode du déterminant de Slater [14] combinée à l'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour une fonction d'onde donnée, chaque électron est décrit par une spin-orbitale qui est une fonction de la répartition spatiale de l'électron et de son spin.

Construit sur les états mono-électronique :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(N)!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(n) \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

- $\frac{1}{\sqrt{(2n)!}}$  Est le facteur de normalisation.

On obtint ainsi les équation de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V_i(r) + V_H^I(r) + V_x(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.10)$$

Où

$$V_x(r) = \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\phi_j^*(r') \phi_j(r)}{|r-r'|} \phi_i(r) dr' \quad (2.11)$$

$V_x(r)$  est le terme ajouté par Fock. il est non-linéaire. il n'est pas seulement proportionnelle aux  $\phi_i$ , mais également aux  $\phi_j (i \neq j)$ , ce qui a conduit à l'appeler potentiel d'échange. C'est de plus un opérateur non-local puisqu'il implique une intégration [15].

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter à ce problème de corrélation.

## 2.6. Formalisme de la DFT :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre elles, sont exprimé en fonctions de la densité électronique. [16]

Historiquement 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 établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental à sa densité  $\rho$  de façon unique. [16]

### 2.7. Théorème de Hohenberg et Kohn :

La méthode de Hohenberg et Kohn vise à faire de la DFT une théorie précise du système Plusieurs corps basés sur deux théorèmes:

**Théorème 1:** la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque [17]. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$  et le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et donc entre  $\rho(r)$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_0$ . L'Hamiltonien du système électronique s'écrira alors:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n V(r_i) \quad (2.12)$$

$V(r_i)$  est le potentiel externe, il a la forme suivant :

$$V(r_i) = - \sum_K^n \frac{Z_a}{|R_K - r_i|} \quad (2.13)$$

En intégrant la densité électronique va s'écrire comme :

$$\int \rho(r) dr = n \quad (2.14)$$

La fonctionnelle d'énergie va s'écrire comme :

$$E[\rho_0] = U_{N_e}[\rho_0] + T[\rho_0] + U_{ee}[\rho_0] \quad (2.15)$$

Avec

$$U_{N_e}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (2.16)$$

La fonctionnelle d'énergie peut s'écrire aussi sous la forme :

$$E[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (2.17)$$

Avec

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + U_{ee}[\rho_0] \quad (2.18)$$

Les fonctionnelles  $F[\rho_0]$  sont inconnues.

**Théorème2:** L'énergie  $E[\rho]$  associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions aux limites nécessaires  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) dr = n$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_0]$ .

$$E = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.19)$$

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnelle exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité,  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde,  $E[\Psi]$ . [18][19]

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = U_{N_e}[\rho(r)] + T[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

En résumé, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$ , peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental pour une symétrie donnée [20].

## 2.8. Equations de Kohn-Sham :

La théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965. [21] Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la même densité dans son état fondamental  $\rho(r)$  que le système d'électrons en interaction.

L'Hamiltonien du système fictif s'écrit :

$$H_S = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (2.21)$$

Où

$$V_{\text{eff}}\rho(r) = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} \quad (2.22)$$

Avec

$V_{\text{ext}}(r)$  est le potentiel extérieur,

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr', \text{ le potentiel de Hartree des électrons.}$$

Et

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, \text{ le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée.}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est de la forme suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(r) \right] |\varphi_i(r)\rangle = \epsilon |\varphi_i(r)\rangle, \quad i=1 \dots n \quad (2.23)$$

En termes de la fonctionnelle de l'énergie [20] :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + \int v_{KS}(r)\rho(r)dt \\ &= T_s[\rho] + \hat{U}_{KS}[\rho] \end{aligned} \quad (2.24)$$

On développe l'énergie de l'équation (2.24) comme celle d'un gaz d'électrons sans interaction, et sommas à l'action des potentiels externes (des noyaux) et d'échange corrélation, on aura alors [22].

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + \int v_H(r)\rho(r)dr + \int v_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + E_{XC}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + U_{EXT}[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (2.25)$$

## 2.9 .Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation qui est inconnu. La



complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie  $E_{xc}$  peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (2.26)$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$  Est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  au voisinage de  $r$ .

### 2.9.1 .L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$ .

L'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (2.26)$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. Généralement, la dépendance de potentiel d'échange et de corrélation est de la forme :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.27)$$

### 2.9. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite.

Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}(r) \rho(r) dr + \int C_{xc}(\rho(r)) |\nabla\rho(r)| / \rho^{3/4}(r) dr + \dots \quad (2.28)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites.

Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisée (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \quad (2.29)$$

Ces contributions sont souvent développées séparément :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho(r)] = \varepsilon_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (2.30)$$

Il existe de très nombreuses formes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91-GGA) et Perdew, Burke et Ernzerhof

(PBE-GGA) et WC-GGA introduite par Wu et Cohen [22].

### 2.10. Les pseudopotentiels:

Dans le but simplifier encore la résolution du problème à N électrons, une idée reposant sur la distinction entre deux types d'électrons est mise en évidence : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie. Elles sont localisées près du noyau, très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles présentent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin de noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. De cette séparation, on établit le modèle suivant : les électrons du cœur et le noyau formant un potentiel effectif, agissant sur les électrons de valence. C'est le pseudopotentiel qui comprend toutes les interactions entre le noyau et les électrons de valence ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cette idée énoncée pour la première fois par Fermi en 1934 a permis de réduire le nombre d'équations à résoudre, donc de s'affranchir des résultats les plus localisés. Hellmann proposa en 1935 un pseudopotentiel pour le potassium de la forme : [23-24]

$$W(r) = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \quad (2.31)$$

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure  $r_c$ . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonction possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur demande d'avoir le plus grand Transfer abélite possible c'est qu'ils soient utilisables le plus grand nombre possible de systèmes, c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents [25].

Il existe trois grands type de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénient :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Hamman et al [26].
- Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [27].
- Les pseudopotentiels 'dual-space Gaussian' introduit par Goedecker et al [28,29]

## 2. 11. Les pseudopotentiels ab- initio :

Ce sont des pseudopotentiels modernes. Ils s'obtiennent par un calcul DFT pour un atome libre, plus précisément par inversion de l'équation radiale de Schrödinger. La pseudo-fonction d'onde est ainsi paramétrée. [16]

Les Pseudopotentiels à norme conservée doivent vérifier les conditions suivantes :

- ❖ Egalité des valeurs propres pseudo (ps) et réelle (AE) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{ps} \quad (2.32)$$

- ❖ Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au delà du rayon de coupure  $r_c$ .

$$R_{n,l}^{AE} = R_{n,l}^{ps} \quad \text{Pour } r > r_c \quad (2.33)$$

- ❖ Les pseudos fonctions ne possèdent pas de nœuds.

- ❖ La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.34)$$

L'intérêt de ce pseudopotentiel réside dans le fait qu'il donne des pseudo-fonctions d'ondes lisses, non sujettes à de nombreuses cassures.

## 2.12. Code de calcul : (Quantum ESPRESSO)

### Introduction :

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudopotentiels.

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudopotentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA,GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

Simulations de base : [30,31]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), an de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phononsphonons, spectres infrarouge ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ; Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de

développement, tel la TDFT, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite.

### 2.13. PWscf :

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme PWscf [10] ; celui-ci implémente une approche itérative an d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudopotentiel et ondes planes [32]. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultra soft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser et la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [33], l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul. L'optimisation structurale (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de BroydenFletcher GoldfarbShanno (BFGS), et peut impliquer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive. Ce chapitre met donc en place le cadre théorique dans lequel sont réalisées nos simulations, et permet d'avoir une idée globale sur les mécanismes et la nature des calculs effectués. Les détails concernant la mise en place de l'environnement de calcul sont donnés dans le chapitre suivant, ainsi que les résultats obtenus et leur discussion.

## Bibliographies

- [1] L. H. Thomas, Proc, Cambridge philos .soc **23** ; 542, (1928)
- [2] E. Fermi. Z. Phys. **48**, 73 .
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**. 457, (1927).
- [4] E. Schrödinger, Ann, Phys. **79**, 361, (1926).
- [5] Michel. Bitbol. Mécanique Quantique une Introduction Philosophique, **P175**. Flammarion, (1997).
- [6] Zhen. Guo, Li. Tan, Fundamentals and Applications of Nanomaterials, **P12**. Artech House, (2009).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Combridge. Philos. Soc. **24**, 89, (1928).
- [8] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); **62**, 795, (1930).
- [9] Claude. Aslangul, Mécanique Quantique 2. Développements et Applications à Basse Energie, P **1037**, 1255. De Boeck, (2008).
- [10] D R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**. 89-110, (1928).
- [11] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc.**24**, (1928).
- [12] M. Dunseath- Terao- Master 1de physique UR1,( 2006-2009).
- [13] J. C. Slater, the Theory of Complex Spectra, Phys.Rev.**34**, (1293).
- [14] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I . P. Ortenburger . Phys. Rev. Lett. **22**.807, (1969).
- [15] M. A. Belkhir. cours de physique du solide 2: physique 10.Université A. Mira de Bejaia, (2015).
- [16] Yousefi .Thizizi. Simulation par la méthode DFT des Propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or pur et dopé. Université A. mira de Bejaia, (2018).
- [17] P. Hohenberg et W. Kohn. Rev .B **131**, 846,(1964).
- [18] M. Levy. Proc. Natl. Acad. Sci **76** , 6062,(1979).
- [19] M. Levy. Phys. Rev. A **26**. 1200, (1986).

- [20] Mayles. Orio. Etude par DFT des propriétés électrique et magnétique de complexe de fer. Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2007).
- [21] J. Pilmé, Analyse topologique de quelques interactions métal-ligand : MX (M = SC, Ti, . . ., Cu ; X = CO, N<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et F<sup>-</sup>), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, (2003).
- [22] A. Aaeid, Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamique de la calcite et sous hauts pressions, thèse de Doctorat, Université de lille 1, France, (2010).
- [23] M. L. Cohen, J.R. Chelikovsky, Structure Electronique et Propriété Optique des Matériaux Semi-conducteur, Springer dans l'état de solide science **16, 17, 19, 20,23**(1989).
- [24] Michael Oliveira, Relativistic effets in the Optical response of law-dimensional functional theory framework, university of Coimbra, (2008).
- [25] N. Richard. Actinides et terres Rares sous pression: approche pseudopotentiel, commissariat à l'énergie atomique, **22**. Ile-de-France.(2002).
- [26] D. R. Hamman, M. Schlulter, and Chiang. Phys. Rev. Lett. **43**, 1494, (1976)
- [27] D.Vanderbilt.phys.rev.B,41 :7892.(1990).
- [28] S. Goedecker, M. Teter, and J. Tetter. Phys. Rev B **54**, 1703, (1996).
- [29] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J..Hutter. Phys. Rev B **58**, 3641, (1998).
- [30] W. B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford : Pergamon, 1964.
- [31] G. Rodríguez-Rodríguez, J. L. Menéndez, A. Pérez-Junquera, A. Hierro-Rodriguez, N. Montenegro, D. Ravelosona, J. M. Alameda, and M. Vélez. Study of domain wall propagation in nanostructured CoPt multilayers by using antisymmetric magnetoresistance. Journal of Physics : Conference Series, 200(4) :042021, 2010.
- [32] A pseudopotential plane waves program (pwsf) and some case studies, volume 67. Lecture Notes in Chemistry, 1996.

[33] D. D. Johnson. Modied broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. Phys. Rev. B, 38 :1280712813, Dec 1988



# **Chapitre III :**

## **Calculs et résultats**

### 3. 1. Introduction

L'étude des propriétés supraconductrices telles que le gap supraconducteur et la température critique ( $T_c$ ) constitue l'un des défis majeur de la physique moderne. La compréhension des mécanismes d'appariement (pairing) nécessite une très bonne connaissance de la structure électronique, des dispersions des phonons et de l'interaction électron-phonon.

Dans les supraconducteurs conventionnels en dessous de  $T_c$  l'appariement des électrons résulte d'une interaction subtile entre l'interaction répulsive de Coulomb et l'interaction attractive électron-phonon. A partir des travaux fondateurs de Bardeen, Cooper et Schrieffer (**BCS**), [1] plusieurs approches au calcul des propriétés supraconductrices ont été proposées, allant de méthodes semi-empiriques telles que la Macmillan formule [2] aux méthodes ab-initio basées sur la fonction de Green tels que le formalisme de Migdal-Eliashberg (**ME**) [3, 4] et plus récemment aussi des méthodes basées sur le concept de la fonctionnelle de densité, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les supraconducteurs (**SCDFT**).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats de l'étude de l'interaction électron-phonon mais aussi des propriétés sous-jacentes telles que les propriétés structurales, électronique et vibrationnelles d'un supraconducteur à médiation photonique : le *diborure de Magnesium*  $MgB_2$ .

### 3 .2 .Détails de calculs

Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [5, 6] en utilisant le code ab-initio QUANTUM ESPRESSO [7]. L'interaction valence-coeur est prise en compte au moyen des pseudos potentiels à normes conservées [8]. Les fonctions d'onde de valence sont développées sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 60 Ry (Rydberg). Nous avons adopté l'approximation locale de la densité (**LDA**) ou la fonctionnelle d'échange-corrélation paramétrée par Perdew-Zenger. Les positions atomiques et les cellules unitaires sont optimisées jusqu'à ce que la convergence de la force atomique soit de  $10^{-2}$  eV/Å. Les critères ci-dessus garantissent la valeur absolue de la contrainte est inférieure à 0,01 kbar.

La densité de charge est calculée en utilisant une grille de 12 x 12 x 12 points- $\mathbf{k}$  de Monk horst pack centrés au point  $\Gamma$  pour le maillage de la zone de Brillouin. La matrice

dynamique et la variation linéaire de potentiel auto cohérent sont calculés dans le cadre de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (**DFPT**) [9] sur un ensemble irréductible de 28 points- $\mathbf{q}$ .

Les fonctions d'onde électronique requises pour l'interpolation de Wannier avec le code **EPW** [10] sont calculées sur une grille uniforme et un maillage de 216 points  $\mathbf{k}$  centrés sur le point  $\Gamma$ .

La résolution des équations d'Eliashberg, nous évaluons énergies des électrons, fréquences des phonons et électrons-phonons éléments matriciels sur grilles fines contenant  $(60^3, 30^3)$   $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{q}$  (Grilles centrées et uniformes. Un tel échantillonnage extrêmement fin de la zone Brillouin est crucial pour la convergence du gap supraconducteur dans le cas totalement anisotrope.

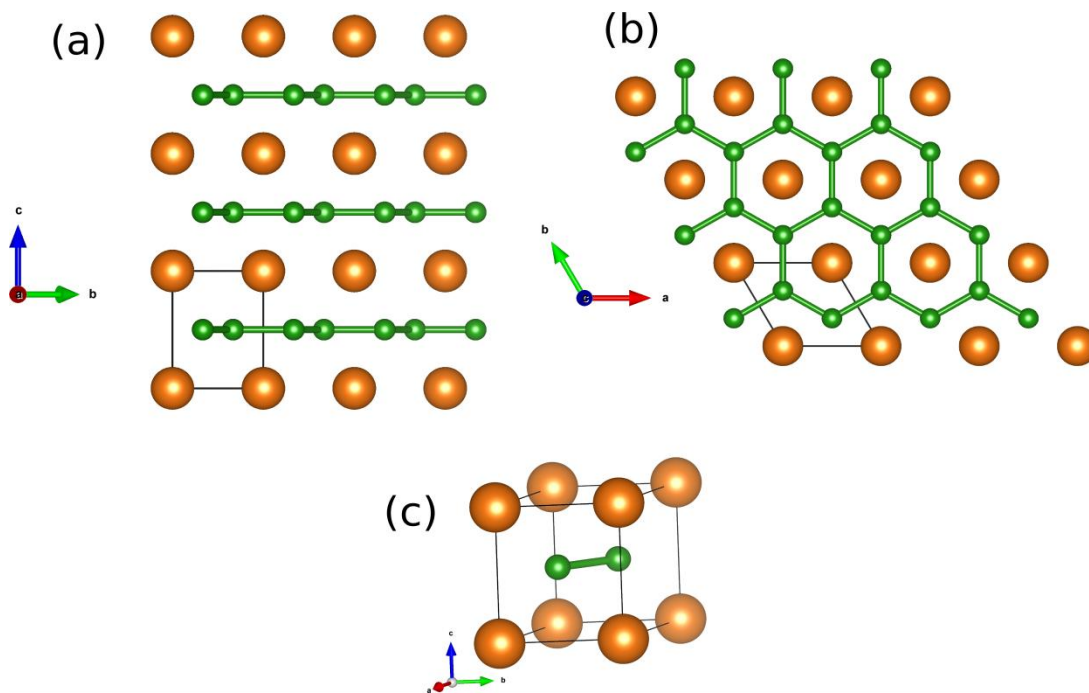
La fréquence de coupure est  $w_c = 10 \omega$  (ph). Les calculs sont effectués à l'aide de paramètres d'étalement dans les fonctions de Dirac correspondant à 100 et 0.5 MeV respectivement pour les électrons et les phonons.

La convergence de la température critique a été vérifiée en effectuant des tests systématiques dans le formalisme isotrope.

### 3. 3. Propriétés structurales :

La connaissance de la structure d'un matériau est un pré requis pour comprendre ses propriétés physiques. Le di borure de magnésium ( $\text{MgB}_2$ ) est un composé ionique. [11, 12, 13, 14] Il est constitué de couches alternées d'atomes de bore et de magnésium dans une structure hexagonale, comme le montre la figure (3. 1). Comme on peut constater le composé a une symétrie hexagonale (groupe d'espace  $P6/mmm$ ). Les paramètres de maille calculés sont  $\mathbf{a} = 3.083 \text{ \AA}$  et  $\mathbf{c} = 3.521 \text{ \AA}$  en très bon accord avec les résultats expérimentaux ( $\mathbf{a} = 3.08489(3) \text{ \AA}$  et  $\mathbf{c} = 3.52107(5) \text{ \AA}$ ). [14] Comme indiqué, les atomes de bore sont disposés en couches, avec des couches de Mg intercalées entre eux. La structure de chaque couche de bore est la même que celle d'une couche dans la structure du graphite : chaque atome de bore est ici équidistant de trois autres atomes de bore. La longueur de liaison calculée entre les atomes de bore est d'environ  $1.78 \text{ \AA}$ . L'angle de liaison entre les atomes de bore est de  $120^\circ$  qui est une indication de l'hybridation  $sp^3$ . Par conséquent,  $\text{MgB}_2$  est composé de deux couches de bore et de magnésium le long de l'axe  $\mathbf{c}$  dans le réseau hexagonal (voir Fig. (3. 1) (a)). Le centre

d'un anneau de bore hexagonal se trouve à la fois directement au-dessus et au-dessous de chaque métal (voir Fig. (3. 1) (b)). Il convient de noter que nos prédictions structurales sont en bon accord avec les travaux antérieurs. [11, 12, 13, 14]



**Figure 3. 1** Structure optimisée de  $MgB_2$ . [structure de type  $AlB_2$  ; groupe spatial hexagonal  $P6/mmm$ , n° 191, avec  $Mg$  à  $(0, 0, 0)$  et  $B$  à  $(1/3, 2/3, 1/2)$ ]. Les petites sphères sont des atomes  $B$ ; les grandes sphères sont les atomes  $Mg$ .

### 3.4. Propriétés électroniques

La structure de bande et la densité d'états (**DOS**) de  $MgB_2$  calculées le long des points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont montrées sur les figures (3. 2) et (3. 3), respectivement, étant similaires aux résultats de calculs disponibles dans la littérature. [15, 16]

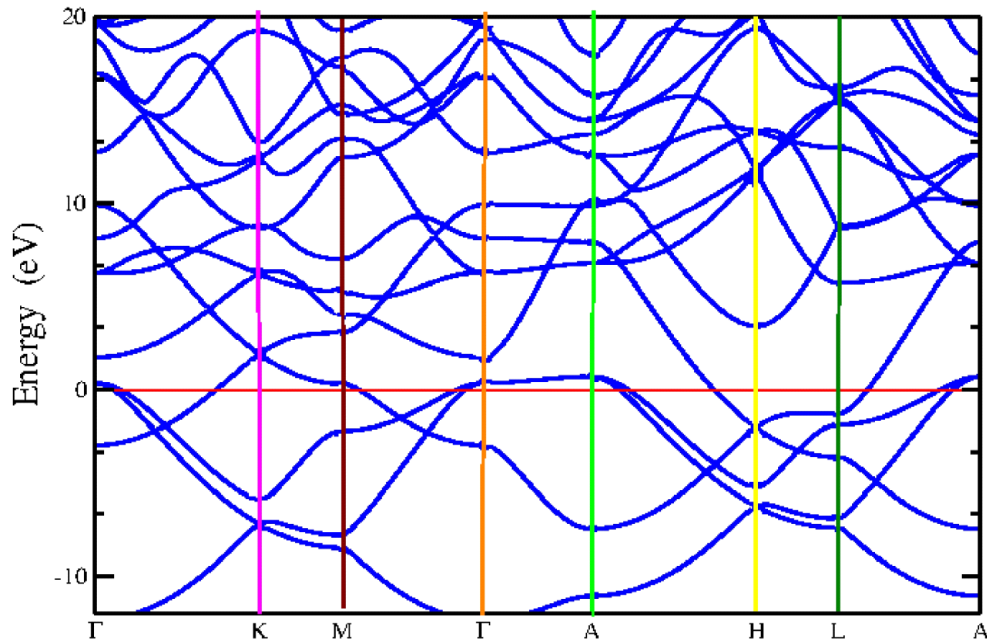


Figure 3. 2 Structure de bande de  $MgB_2$ .

La bande de valence (VB) de  $MgB_2$  est constituée majoritairement d'états **B 2p** (voir les Figures (3. 2) et (3. 3)). La contribution des orbitales **B 2p<sub>x,y</sub>** et **2p<sub>z</sub>** diffèrent notablement. La bande traversant le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est constitué majoritairement d'états **B-p<sub>z</sub> ( $\pi$ )** et est doublement dégénérée. Ces états sont non-liants le long de l'axe **P** à l'intérieur du réseau hexagonal et anti-liants (liants) au point **K (H)** pour le mixage inter planaire (le long de l'axe **c**).

Les bandes de type **B 2pz** sont responsables d'interactions **pp $\pi$**  faibles. Ces bandes de type **3D** (tridimensionnelles) ont la dispersion maximale dans la direction **kz (G–A)**.

Ainsi, les caractéristiques inhabituelles des propriétés électroniques de  $MgB_2$  sont associées à des états métalliques **2p** des atomes de bore qui déterminent la distribution de la **DOS** au voisinage du niveau de Fermi.

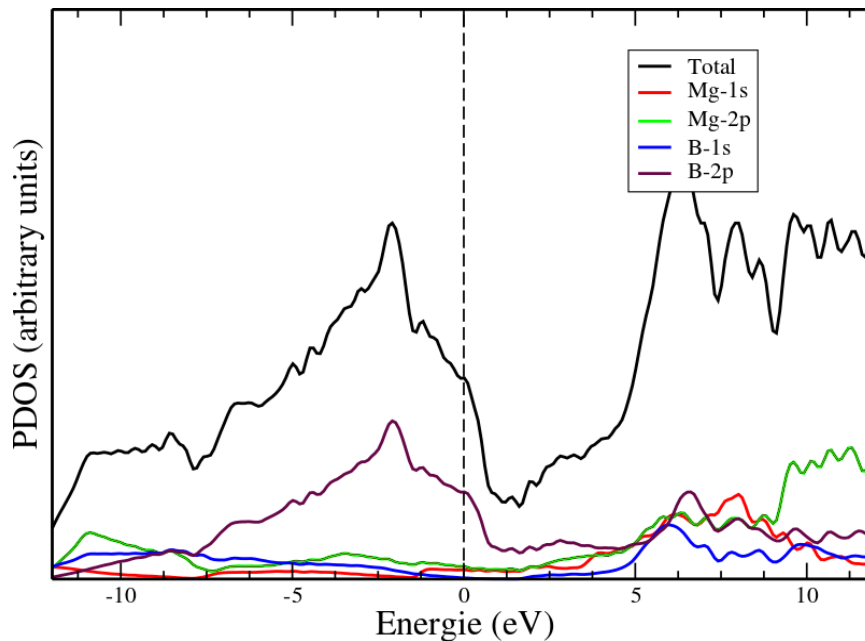
Les états **B p<sub>x,y</sub> ( $\sigma$ )** sont divisés en des états liants et anti-liants dans le réseau en nid d'abeille, ainsi les maxima des états de liants sont situés juste au-dessus du Fermi niveau le long de l'axe **K**. Les minima des bandes anti-liantes sont situés autour de 15 eV.

Ces bandes possèdent la dispersion la plus prononcée dans la direction **G–K** et elles sont de type quasi-bidimensionnel (**2D**).

Elles forment une zone plate dans la direction **G–A** et reflètent la distribution des états **pp $\sigma$**  dans les couches de bore. Ces états apportent une contribution considérable à la DOS au niveau de Fermi conduisant aux propriétés métalliques de  $\text{MgB}_2$ .

Le niveau Fermi est situé dans la région des états liants, la conductivité du  $\text{MgB}_2$  est due aux porteurs de charge .

L'atome Mg est ionisé et le transfert de charge s'effectue dans le sens **Mg** vers **B**. Il est important de nos résultats sont en excellent accord avec les calculs précédents [17, 18]



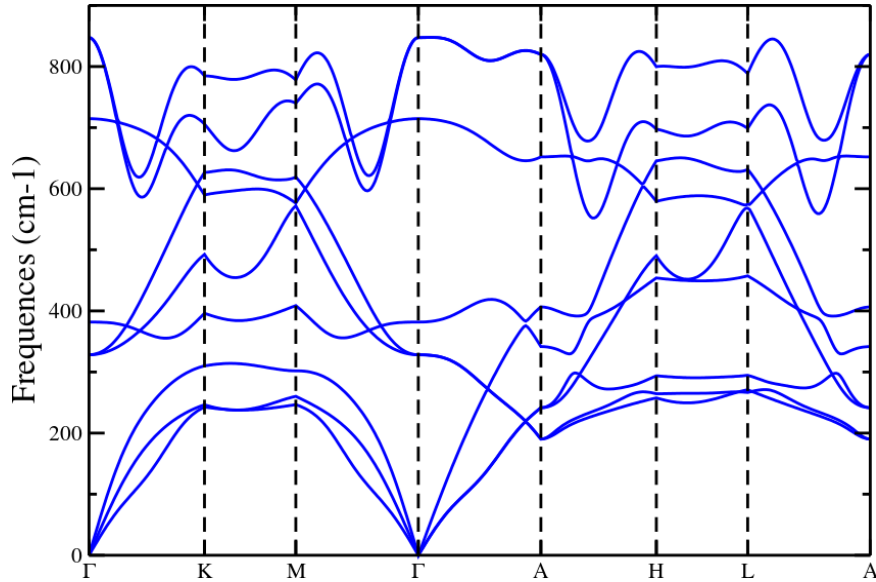
**Figure 3. 3** Densité des états électroniques de  $\text{MgB}_2$ .

### 3.5. Propriétés vibrationnelles

Les phonons jouent un rôle clé dans un large éventail de phénomènes physique de la matière condensée. Par exemple les contributions majeures de la conductivité thermique du réseau et du couplage électron-phonon dépendent des phonons. [19-21] Récemment, plusieurs études ont été consacrées à l'étude des propriétés vibrationnelles des matériaux de van der Waals [22-28]. L'observation de l'apparition de phonons inter planaires dans les structures dans cette catégorie de matériaux est pertinente car ils décrivent les interactions entre les couches. Ici, nous explorons les propriétés vibrationnelles dans  $\text{MgB}_2$ .

La courbe de dispersion des phonons à contrainte nulle le long des directions de haute symétrie est représentée dans la figure (3.4). Il est important de souligner l'absence de dégénérescences aux points de symétrie **M** et **H** et la dégénérescence des branches **LA** et **ZA** dans la direction  $\Gamma$ -**A**.

Les fréquences de phonons avec leur caractère de déplacement sont résumées dans la figure (3.5)



**Figure. 3. 4.** Courbe de dispersion des phonons dans  $MgB_2$ .

La maille élémentaire de  $MgB_2$  contient **3** atomes, ce qui donne **9** branches de phonons. Au  $\Gamma$  point,  $MgB_2$  possède le groupe de facteurs (6/mmm) ( $D_{6h}$  en notation Schönflies) avec un centre d'inversion. Les modes de vibration au centre de zone peuvent être décomposés somme suit :

$$A_{2u} \oplus 4E_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_{2g} \oplus B_{1g} \quad (3.1)$$

Les trois modes acoustiques sont actifs en infrarouge (**IR**) et peuvent se décomposer en représentations irréductibles

$$A_{2u} \oplus 2E_{1u} \quad (3.2)$$

Le mode dégénéré  $E_{1u}$  qui est divisé en un mode transversal **TA** et en un mode longitudinal L'implique les mouvements des atomes dans le plan **xy**.

Les modes **LA** et **TA** montrent une dispersion linéaire dans la limite des grandes longueurs d'onde.

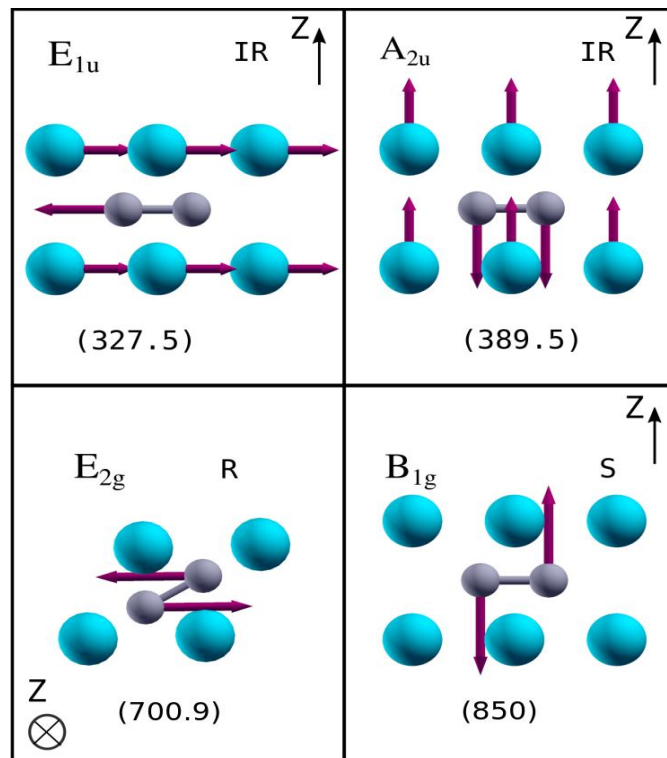
Le mode  $A_{2u}$  qui est appartient au mode **ZA** hors plan où les atomes se déplacent suivant la direction z.

Les modes optiques centre-zone sont décomposés en

$$2E_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_{2g} \oplus B_{1g} \quad (3.3)$$

Les vecteurs propres et les fréquences au point  $\Gamma$  des vibrations optiques permises sont illustrées dans la figure (3.5).

Les modes doublement dégénérés  $E_{1u}$  actifs en **IR** à  $327.5 \text{ cm}^{-1}$  impliquent des déplacements de cisaillement rigides entre les couches **Mg** et la couche **B** dans la cellule primitive. Le mode non-dégénéré hors plan  $A_{2u}$  à  $389.5 \text{ cm}^{-1}$  qui est actif en **IR** consiste en une compression plane rigide le long de l'axe **z**.



**Figure. 3. 5** Déplacements atomiques pour les modes optiques.

Le mode doublement dégénéré  $E_{2g}$  à  $709.9 \text{ cm}^{-1}$  qui est actif en Raman implique un étirement dans le plan **xy**.

Des études expérimentales [16, 29] ont montré que ce mode est très sensible aux changements de la structure et qu'il a un fort couplage électron-phonon.



Le mode non-dégénéré  $B_{1g}$  à  $850.00 \text{ cm}^{-1}$  consiste en un étirement hors plan (axe  $\mathbf{z}$ ). Il est important de noter que nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. [16, 29]

### 3.6. Interaction électron-phonon

Figure (3.5) montre la fonction spectrale d'Eliashberg  $\alpha^2F(\omega)$  et le paramètre de couplage électron-phonon correspondant  $\lambda$ .  $\alpha^2F(\omega)$  affiche un pique centré autour de 265 MeV et un second pique centré autour de 378 MeV.

Le couplage électron-phonon correspondant est  $\lambda=0.75$ .

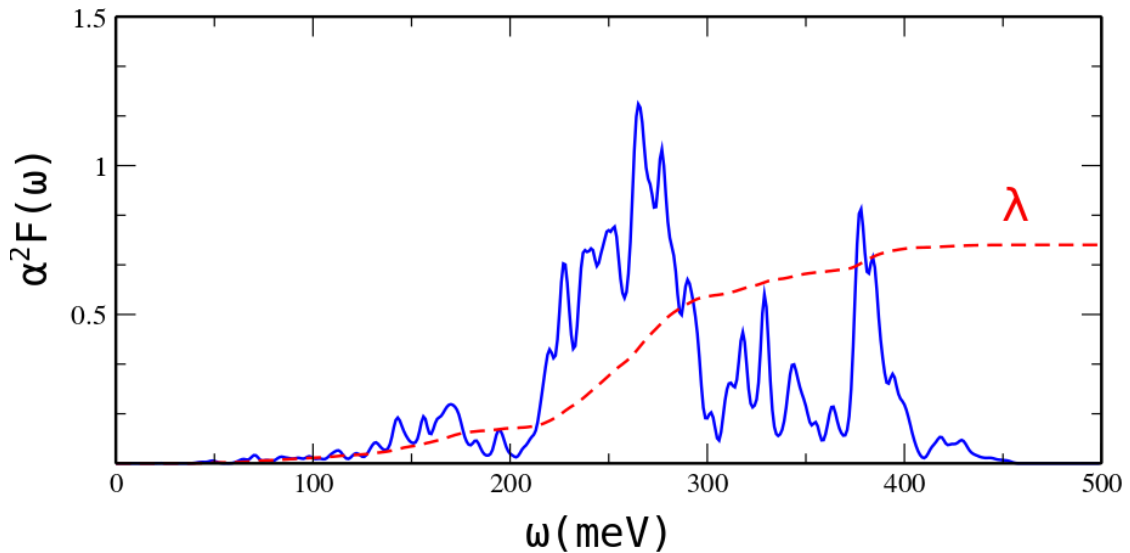


Figure 3. 6. Fonction spectrale isotrope d'Eliashberg et contribution cumulée à la force de couplage électron-phonon (ligne pointillée rouge).

Figure (3.7) montre la partie réelle de la fonction du gap supraconducteur anisotrope  $\Delta(\mathbf{k}, \omega)$  de  $\text{MgB}_2$  à  $T = 10 \text{ K}$ ,  $35 \text{ K}$  et  $45 \text{ K}$  calculée le long de l'axe réel de l'énergie en utilisant les équations anisotropes d'Eliashberg [30]. Elle est obtenue à partir des solutions sur l'axe imaginaire de  $\Delta(\mathbf{k}, \omega)$  via la suite analytique approximative en utilisant les fonctions de Padé. La figure (3.8) montre la dépendance en énergie du gap supraconducteur de  $\text{MgB}_2$  à des températures de  $10 \text{ K}$ ,  $35 \text{ K}$  et  $45 \text{ K}$  ou nous pouvons voir les deux gaps de  $\text{MgB}_2$ . On constate que pour chaque valeur de l'énergie, deux ensembles d'espaces supraconducteurs distincts peuvent être identifiés et associés avec les bandes  $\sigma$  et  $\pi$  de la surface de Fermi. Nous avons trouvé des valeurs de gap d'environ  $\Delta_\pi = 1.8 \text{ MeV}$  et  $\Delta_\sigma = 8.5 \text{ MeV}$ , respective

y en bon accord avec les valeurs expérimentales qui sont dans l'intervalle 2.3–2.8 MeV pour la bande  $\pi$  et 7.0–7.1 MeV pour la bande  $\sigma$ .

Il est à noter que la structure  $\mathbf{q}$  observé à la fois dans les gaps supraconducteurs  $\sigma$  et  $\pi$  reflète les pics apparaissant dans la fonction spectrale d'Eliashberg de la figure (3. 6).

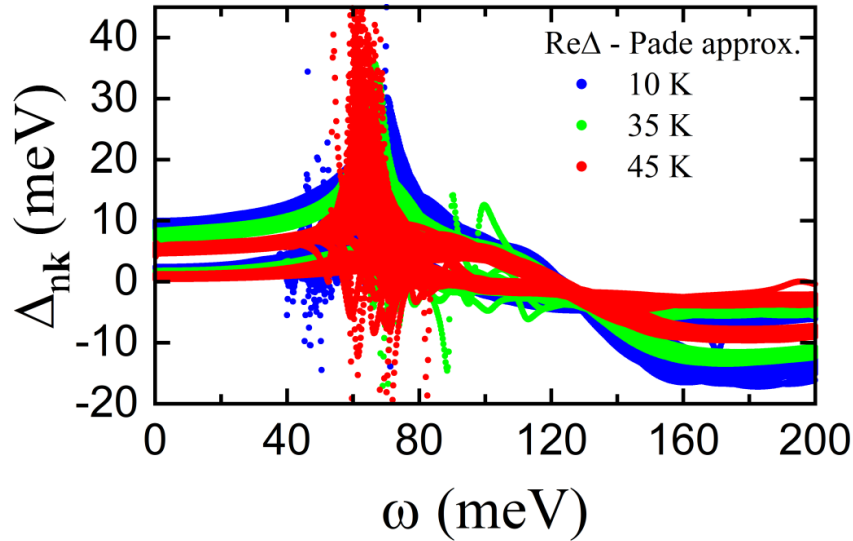


Figure 3. 7 gaps supraconducteurs le long de l'axe réel [30].

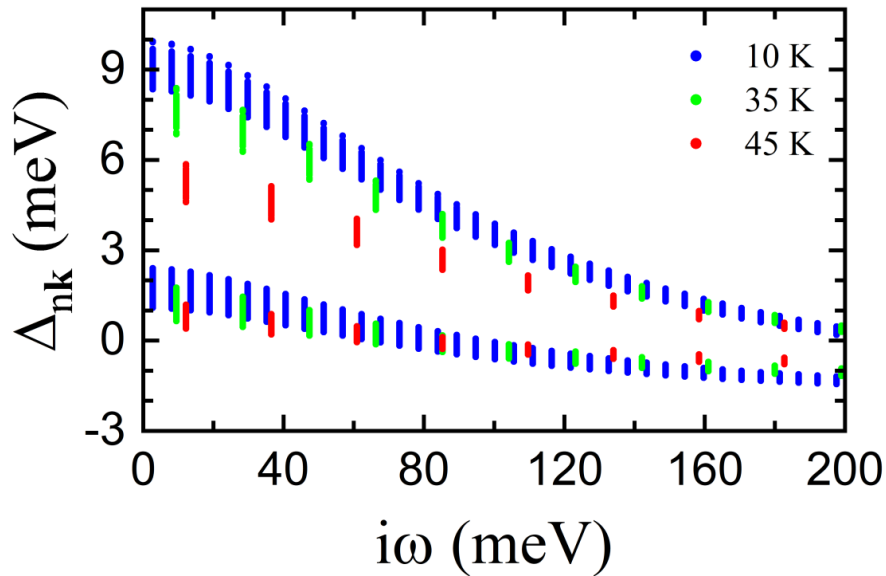


Figure 3. 8 gaps supraconducteurs le long de l'axe imaginaire [30].

### 3 -7. Conclusion

Nous avons effectué des calculs ab-initio pour étudié les propriétés électronique, vibrationnelle et supraconductrice de  $\text{MgB}_2$  un supraconducteur conventionnel. Nous avons

---

combiné la théorie anisotrope de Migdal-Eliashberg avec l'interpolation électron-phonon basée sur des fonctions de Wannier localisées, afin d'effectuer des calculs fiables et très précis du gap supraconducteur anisotrope dépendant de la température et de la température critique. De nos calculs émerge naturellement la nature à deux gaps supraconducteurs de  $MgB_2$  avec des valeurs comparables avec les données expérimentales et théorique.

## Bibliographies

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [2] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [3] A. B. Migdal, Sov. Phys. JETP 34(7), 996 (1958) [Zh. Eksp.Teor.Fiz.34, 1438 (1958)].
- [4] G. M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP **11**, 696 (1960) [Zh. Eksp.Teor.Fiz.38, 966 (1960)].
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. **B 23**, 5048 (1981).
- [7] P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [8] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. **B 43**, 1993 (1991).
- [9] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [10] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, Comput. Phys. Commun. **178**, 685 (2008).
- [11] V. Russell, F. A. Kanda, and A. J. King, Acta Cryst. **6**, 870 (1953).
- [12] N. V. Vekshina, L. Ya. Markovskii, Yu. d. Kondrashev, and T. K. Voevodskaya, J. Appl. Chem. of the USSR (translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii) **44**, 970 (1971).
- [13] K. E. Spear, J. Less-Common Metals **47**, 195 (1976).
- [14] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, and S. Short, Phys. Rev. **B 63**, 224522 (2001).
- [15] J.M. An, W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4366.
- [16] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4656
- [17] Hisatomo Harima, Physica **C 378–381** (2002) 18–24
- [18] S.V. Okatov, A.L. Ivanovskii, Yu.E. Medvedeva, and N.I. Medvedeva, phys. stat. sol. (b) **225**, No. 1, R3–R5 (2001)
- [19] X. Liu and Y. -W. Zhang, Chinese Physics B **27**, 034402 (2018).

- [20] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, J. Wu, and F. Wang, *Nature Physics* **13**, 127 (2017).
- [21] N. B. Le, T. D. Huan, and L. M. Woods, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 6286 (2016).
- [22] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, and W. Tang, *Physica B: Condensed Matter* **406**, 2254 (2011).
- [23] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, *Phys. Rev.* **B 84**, 155413 (2011).
- [24] WahibAggoune, CaterinaCocchi, DmitriiNabok, KarimRezouali, Mohamed AkliBelkhir, and Claudia Draxl. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1464 (2017).
- [25] WahibAggoune, CaterinaCocchi, DmitriiNabok, KarimRezouali, Mohamed AkliBelkhir, and Claudia Draxl. *PHYSICAL REVIEW MATERIALS* **4**, 084001 (2020)
- [26] J.-A. Yan, W. Y. Ruan, and M. Y. Chou, *Phys. Rev.* **B 77**, 125401 (2008).
- [27] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, and G. Lan, *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1791 (2009).
- [28] C. H. Lui and T. F. Heinz, *Phys. Rev.* **B 87**, 121404 (2013).
- [29] Kong, Y.; Dolgov, O.V.; Jepsen, O.; Andersen, O.K. *Phys. Rev.* **B 64**, 020501 (2001).
- [30] E. R. Margine and F. Giustino, *Phys. Rev.* **B 87**, 024505 (2013).

# **Conclusion général**

### Conclusion général

Dans le présent travail, nous avons utilisé une méthode ab-initio dit méthode des ondes planes dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). L'objectif est d'étudier les propriétés structurales électroniques, vibrationnelles et supraconductrice de  $MgB_2$  un supraconducteur conventionnel. Pour cela nous avons utilisé le code QUANTUM ESPRESSO.

Dans un premier temps, nous avons présenté l'essentiel de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et son évolution depuis l'avènement de l'équation de Schrödinger développé dans les années 1927-1928 par Llewellyn thomas et Emricofermi jusqu'aux équations de Kohn et Sham qui sont devenues applicables dans des domaines très variés.

Ensuite, nous avons présenté les paramètres structuraux représentés par les plans hexagonaux de bore (B) séparés par des atomes de magnésium (Mg). Nous avons calculé les propriétés électroniques représentées par les bandes ( $\sigma$  et  $\pi$ ) et la densité des états électroniques (**DOS**). Enfin, nous avons étudié les propriétés vibrationnelles et quelques propriétés supraconductrices. Nos résultats sont en bon accord avec ceux disponibles dans la littérature.

## Résumé

Les propriétés structurales, électronique, optique, vibration, supraconducteur et thermique des composés de chimie inorganique sa formule  $MgB_2$  avec structure hexagonale ont été étudié à l'aide des calculs ab-initio basés sur la théorie de la densité fonctionnelle, ces calculs étant basés sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel total (**FP-LAPW**) sur le code quantum espresso (**EPW**). L'accord des calculs **DFT (FP-LAPW)**, y compris les paramètres de maille et les positions atomiques, avec les données expérimentales est très bon. Le calcul de la structure de bande et du **DOS** ont montré le caractère métallique de notre composé et d'existence du caractère ionique-covalent dans les différentes liaisons.

**Mots clé :** DFT, ab-initio, propriétés électroniques, optique et vibration, multiferroic.....

## Abstract

The structural, electronic, optical, vibrational, superconducting and thermal properties of inorganic chemical compounds of the formula  $MgB_2$  with hexagonal structure have been studied using ab-initio calculations based on the density functional theory, these calculations being based on the method of augmented linearized plane waves with total potential (**FP-LAPW**) on the quantum espresso code (**EPW**). The agreement of the **DFT** calculations (**FP-LAPW**), including the mesh parameters and atomic positions, with the experimental data is very good. The band structure and **DOS** calculations have shown the metallic character of our compound and the existence of ionic-covalent character in the different bonds.

**Key words:** DFT, ab-initio, electronic properties, optics and vibration, multiferroic.....

## المخلص

تمت دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والضوئية والاهتزازية والموصلية الفائقة والحرارية لمركبات الكيمياء غير العضوية بصيغتها  $MgB_2$  ذات البنية السداسية باستخدام حسابات ab-initio بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية، وتعتمد هذه الحسابات على طريقة الموجات المستوية المعززة والخطية مع إجمالي الإمكانات (**FP-LAPW**) على كود الإسبريسو الكمي (**EPW**). توافق حسابات (**FP-LAPW**) (**DFT**)، بما في ذلك معلمات الشبكة والمواقع الذرية، مع البيانات التجريبية جيد جداً. أظهر حساب بنية النطاق و **DOS** الطابع المعدني لمركبنا ووجود الطابع الأيوني التساهمي في الروابط المختلفة.

الكلمات الرئيسية: DFT، ab-initio، الخصائص الإلكترونية، البصريات والاهتزاز، multiferroic.....



