



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de L'enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master académique en

Filière : **Industries Pétrochimiques**

Spécialité : **Génie Du Raffinage**

Présentée par : **DAHIL Djamila**

HAMANI Zoulikha

Thème

Étude théorique de l'effet de haute pression et température sur les propriétés physico-chimiques des matériaux solides utilisé dans la déshydratation de gaz naturel

Soutenu le,

Devant le Jury :

M.M.AISSAT	Président	MAA	Univ-Tissemsilt
M.S. HAID	Encadreur	MCB	Univ-Tissemsilt
Mme. Dj. MOKHTAR	Examinatrice	MAA	Univ-Tissemsilt
M. S.LADEG	Examineur	MCB	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

ملخص.

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والديناميكا الحرارية والكهروحرارية لمركب أكسيد المغنيزيوم "MgO" باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المبرمجة في Wien2k. كمون التبادل و الترابط عولج بمختلف التقريبات GGA و LDA. أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن أكسيد المغنيزيوم يمتلك صفة أشباه الموصلات حيث طاقة الفجوة تساوي 3.47 إلكترون فولت باستعمال طريقة LDA. وتشير النتائج التي تم الحصول عليها من دراستنا للخصائص الكهروحرارية و الديناميكية الحرارية إلى أن هذا المركب شديد الصلابة وغير قابل للتشوه و يحافظ على بنيته في درجة حرارة عالية. حدثت عملنا هي دراسة الخواص الكهروحرارية لأكسيد المغنيزيوم مثل التوصيل الكهربائي و معامل سيبيك و شكل الجدارة و بالنظر الى النتائج الكهروحرارية الجيدة التي تم الحصول عليها فان مركب MgO يظهر كفاءة في المجال الكهروحراري و الديناميكا الحرارية.

الكلمات المفتاحية : **Wien2k, LDA, MgO**, الخصائص الهيكلية، الديناميكا الحرارية و الكهروحرارية

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermodynamique et thermoélectriques de L'oxyde de magnésium « MgO », en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation était traité par différentes approximations GGA, LDA. Les résultats électroniques que nous avons obtenus ont montré que MgO possède un caractère de semi-conducteur avec un gap direct égal 3.47 eV, utilisant l'approximation LDA. Les propriétés thermoélectriques et thermodynamiques obtenu indiquent que ce composé est très rigide, indéformables et hautement ordonné. La nouveauté de notre travail est l'étude des propriétés thermoélectriques de la MgO telles que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et le facteur de mérite. Vu les bons résultats thermoélectriques obtenus, le composé MgO présente une efficacité dans le domaine thermoélectrique.

Mots Clés : **MgO, LDA, Wien2k, les propriétés structurales, thermodynamique et thermoélectriques.**

Abstract:

In this work we studied the structural, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of Magnesium oxide "MgO", using the method of linearized augmented plane waves with a total potential (FP-LAPW) within the framework of the theory of the density functional (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different GGA, LDA approximations. The electronic results that we obtained showed that MgO possesses a semiconductor character with an equal direct gap equal 3.74 using LDA approximation. The thermoelectric and thermodynamic properties obtained indicate that this compound is very rigid, non-deformable and highly ordered. The novelty of our work is the study of the thermoelectric properties of MgO such as the electrical conductivity, the Seebeck coefficient and the figure of merit. Given the good thermoelectric results obtained, the MgO compound has efficiency in the thermoelectric field.

Keywords: **MgO, LDA, Wien2k, structural, thermodynamic and thermoelectric properties.**

Remerciement

Nous remercions Allah qui nous a donné la force et la patience pour terminer ce travail.

Nous remercions notre encadreur Mr. HAID Slimane maître de conférence classe -B- à l'université de Tissemsilt, pour ses orientations ses conseils, sa disponibilité à tous épreuve, pour sa gentillesse et sa patience, ses remarques fructueuses et pour la confiance. Tout notre respect et notre gratitude, merci.

Nous adressons nos sincères remerciements à M. AISSAT assistant classe -A- à l'université de Tissemsilt, pour nous avoir honorés et acceptés de présider le Jury de ce mémoire.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur S.LADEG, Maître de Conférences Classe -B- à l'Université de Tissemsilt, et un grand merci à Madame DJ. Elle a été choisie pour nous honorer et accepter d'étudier ce travail et de participer à ce jury. Nous tenons également à adresser nos sincères remerciements aux amis et collègues qui nous ont soutenus récemment, sans oublier le reste de notre famille, et nos derniers remerciements vont à toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Merci à tous.....

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut tous les mots ne sauraient exprimer la

gratitude l'amour le respect la reconnaissance

Aussi c'est tout simplement que je dédie ce mémoire

A mon dieu le tout puissant

Qui m'a créé et donné cette volonté, que m'a toujours soutenue et fortifié dans mon parcours

scolaire. C'est à dieu que je dois ce succès aujourd'hui, à lui soit la gloire.

A mes très chers parents. Merci pour l'éducation que vous nous avez donné et pour tous vos

efforts pour nous voyez réussir.

Merci pour vos encouragements et vos conseils.

A mes grands-parents A mes très chers frères

A mes très chères sœurs a tous mes oncles et tantes

A tous mes cousins et cousines A toutes mes amies

HamaniZoulikha

Dédicace

Je dédie ce modeste de travail :

A mes très chers parents

A mes Sœurs , A mon Frères

A mon encadreur

A tous mes enseignants depuis mes premières

Années d'études.

A toute ma promotion.

A toutes mes amies

Dahil Djamila

TABLE DES MATIÈRES

Résumé

Remerciements

Dédicace

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction général

CHAPITRE I. METHODES DE CALCUL

I.1 : Introduction aux Méthodes de calcul.....	13
I.2 : Equation de Schrödinger et l'Hamiltonian du cristal.....	13
II.3 : L'approximation de Born -Oppenheimer.....	15
II.4 : L'approximation de Hartree-Fock.....	15
II.5 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	16
<i>II.5.1 : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....</i>	<i>17</i>
<i>II.5.2 : Les équations de Kohn –Sham.....</i>	<i>19</i>
<i>II.5.3 : Résolution des équations de Kohn-Sham.....</i>	<i>20</i>
II.6 : Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	22
<i>II.6.1 : L'approximation de la densité locale (LDA).....</i>	<i>23</i>
<i>II.6.2 : L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....</i>	<i>24</i>
II.7 : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP LAPW).....	24
II.8 : Description et utilisations du code WIEN2K.....	27

CHAPITRE II. LES MATERIAUX BINAIRES ET LEURS APPLICATIONS

II.1: Introduction.....	29
II.2: Les composés binaires.....	29
II.3: L'oxyde de magnésium MgO.....	30

II.3.1: propriétés de l'oxyde de magnésium MgO.....	31
II.3.2: Préparation de l'oxyde de magnésium.....	32
II.3.3: Structure cristallographique.....	34
II.3.4: Structure et propriétés électronique.....	35
II.4: Applications de l'oxyde de magnésium MgO.....	36

CHAPITRE III. DESHYDRATATION DE GAZ NATURE

III .1. Introduction	38
III.2. Généralités sur le gaz naturel.....	39
III.2.1. Définition du gaz naturel.....	39
III.2.2. Les sources du gaz naturel.....	39
III.2.3. Caractéristiques du gaz naturel.....	39
III.2.4. Types de gaz naturel.....	40
III.2.5. Traitement de gaz naturel.....	40
III.2.6. Techniques du traitement du gaz naturel.....	41
III.3. La déshydratation du gaz nature.....	42
III.3.1. Définition de La déshydratation du gaz nature.....	42
III.3.2. Le séchage de gaz.....	42
III.3.3. Méthodes de Déshydratation.....	42
III.3.3.1. Séchage par refroidissement ou compression.....	42
III.3.3.2. Séchage par absorption.....	42
III.3.3.3. Déshydratation par membrane.....	43
III. 3.3.4. Déshydratation par Adsorption.....	43
III.4. l'effet de haute pression et température sur les propriétés physico-chimiques des matériaux solides utilisé dans déshydratation de gaz naturel.....	43

III.4.1 .Transport du gaz naturel.....	43
III.4.2 .Stockage du gaz naturel.....	46

CHAPITRE IV.RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 : Introduction.....	47
IV.2 : Détails de calcul.....	47
IV.3 : Les Propriétés Structurelles.....	47
IV.4 : Les propriétés électroniques.....	51
IV.4.1 : <i>Structure des bandes</i>	51
IV.5 : Les propriétés thermoelectriques.....	53
<i>IV.5.1 : Conductivité électrique</i>	53
<i>IV.5.2 : Conductivité thermique</i>	54
<i>IV.5.3 : Facteur de puissance (P)</i>	55
<i>IV.5.4 : Le coefficient de Seebeck (S)</i>	56
<i>IV.5.5 :Facteur de Mérite (ZT)</i>	57
IV.5 : Les propriétés thermodynamiques.....	58
<i>IV.6.1. : Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V)</i>	58
<i>IV.6.2 : Module de compressibilité (B_S)</i>	59
<i>IV.6.3 : Température de Debye (θ_D)</i>	60
<i>IV.6.4 : La capacité calorifique à volume constante (C_V)</i>	61
<i>IV.6.5 : L'entropie (S)</i>	62

Conclusion générale et Perspectives

Références bibliographiques

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: position dans le tableau périodique.....	31
Tableau IV.1: Les valeurs des RMT et les coordonnées de MgO pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.....	48
Tableau IV.2: Paramètres structurelles obtenus en utilisant l'approximation de GGA et LDA avec d'autres travaux pour la comparaison	50
Tableau IV.3: L'énergie de bande interdite et leur nature (gap-energy) en eV.....	52

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de densité.....	22
Figure I.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.....	25
Figure II.1: Bloc magnésium	31
Figure II.2: Formes cristallines d'oxyde de magnésium	32
Figure II.3 : Structure cristalline de l'oxyde de magnésium.....	35
Figure IV.1: Représentation de la structure du MgO utilisée	49
Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume, utilisant l'approximation de GGA et LDA	50
Figure IV.3: Structure des bandes du MgO calculée par l'approximation de GGA et LDA.....	51
Figure IV.4 : Variation de conductivité électronique σ par temps de relaxation τ en fonction de la température	53
Figure IV.5 : Variation de la conductivité thermique K par temps de relaxation τ en fonction de la température.....	54
Figure IV.6: Variation du Facteur de puissance thermoélectrique (P) en fonction de la température.....	55
Figure IV.7: Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température	56
Figure IV.8: Variation du facteur de puissance en fonction de la température	57
Figure IV.9: Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions	58
Figure IV.10: Variation du module de compressibilité (Bs) en fonction de la température à différentes pressions	59
Figure IV.11: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions.....	60
Figure IV.12: Variation de capacité thermique à volume constant (C_v) en fonction de la température à différentes pressions	61
Figure IV.13: Variation de l'entropie (S) dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions.....	62

Introduction général

Le développement des technologies énergétiques propres et connexes est une préoccupation majeure pour créer un avenir en ressources énergétiques durables. Il existe de nombreuses formes de ressources énergétiques propres, mais l'efficacité, les difficultés pratiques et le coût limitent les facteurs d'adoption de ces ressources.

La science des matériaux connaît un grand intérêt, en raison de l'importance de la matière dans la vie humaine. En particulier, les matériaux qui ont des propriétés physiques spécifiques et varient sont très importants pour construire des générations de composants de haute technologie, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans divers systèmes. Une possibilité dans les ressources disponibles est les systèmes de transmission d'énergie thermoélectrique. Cela nécessite une compréhension approfondie des aspects physiques des effets thermoélectriques pour déterminer les bases d'un traitement hautement efficace et le développement de nouveaux matériaux à cet égard. En conséquence, l'étude des effets thermoélectriques pratiques en ce qui concerne le développement de nouveaux matériaux devient une exigence nécessaire.

Au cours des deux dernières décennies, deux grandes voies de recherche ont principalement été explorées : l'optimisation des matériaux existants et la recherche de nouveaux composés guidées par différents types de critères sur la structure de bande ou sur la complexité de la maille cristalline. Ces deux stratégies familles de matériaux très prometteuses pour des applications dans différents domaines. Parmi les différents critères de sélection des matériaux, le choix de structures cristallines ouvertes ou « complexes » a permis d'augmenter significativement le nombre de structure connue qui conductivité thermique atteignant alors les valeurs caractéristiques des matériaux amorphes.

Après cette introduction générale qui donne des flashes d'information sur notre axe de recherche, ce manuscrit est organisé comme suit :

- **Le premier chapitre** expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour

l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et thermodynamique de MgO.

- **Le deuxième chapitre** est consacré à une présentation sur le matériau oxyde de magnésium « MgO », dans lequel on aborde les propriétés physique, chimique, optique et les propriétés cristallographies ainsi que les différentes applications de MgO.
- **Le troisième chapitre** présente un aperçu général sur le domaine gaz naturel, on a commencé par une généralité sur le gaz naturel, ensuite La déshydratation du gaz nature et enfin l'effet de haute pression et température sur les propriétés physico-chimiques des matériaux solides utilisé dans déshydratation de gaz naturel.
- **Le quatrième chapitre (Résultats et discussions)** regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, **une conclusion générale** résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées plus trad.

I.1 : Introduction aux Méthodes de calcul

L'étude des différentes propriétés des matériaux tel que les propriétés électroniques, structurales, optiques...ect, est basée sur la détermination de leurs structures. L'étude des propriétés des matériaux par simulation et modélisation est basé actuellement sur trois méthodes sont :

- i) *Les méthodes empiriques* : On utilise l'expérience pour trouver les paramètres physiques d'un modèle.
- ii) *Les méthodes semi-empiriques* : Mixage des paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prévoir d'autres propriétés à déterminer.
- iii) *Les méthodes ab-initio* : qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ce dernier dit aussi méthodes de premier principe, elles sont basées sur les concepts de la mécanique quantique, et elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans utilisation de données expérimentales, passant par différentes approximations de simplification [1].

I.2 : Equation de Schrödinger et l'Hamiltonian du cristal

La mécanique quantique permet une description complète de la structure électronique et des spectres des atomes .Elle fournit également les réponses aux questions essentielles de la théorie de la structure chimique:

a)-pourquoi les atomes de certains éléments s'associent-ils en molécules ,c'est-à-dire pourquoi certaines molécules sont-elles stables ,alors que d'autres ne les sont pas?

b)- suivant quel ordre les atomes peuvent-ils s'associer, autrement dit, quelle est la structure chimique et spatiale des molécules ,quelle sont les propriétés des liaisons chimiques?

Ainsi ,la résolution de l'équation de Schrödinger permet de prédire la géométrie moléculaire ,et donc la stabilité relative des systèmes (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires ,les spectres électroniques et aussi les fonctions d'ondes totales permettant la description de l'état d'un système moléculaire. Du fait de la complexité de l'hamiltonien, un cadre général de résolution numérique a été développé. Il repose sur une série de simplifications et de techniques par approximations successives qui utilisent en particulier, les méthodes dites des variations et de perturbations [1].

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de

Schrödinger [2]

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

Où H est l'opérateur Hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et E représente l'énergie propre du système. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction qui sont la répulsion ou l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)[3]. Pour un système chimique donné, l'hamiltonien total du système est un opérateur qui peut s'écrire comme suit[3-4]:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (I.2)$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les formes explicites suivantes :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n} \text{ Est l'opérateur énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} \quad \text{ Est l'opérateur énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} \quad \text{ Est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \text{ Est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron)}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \text{ Est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).}$$

Où Z_k représente le nombre atomique de l'atome k , e est le module de la charge de l'électron, m_e et M_n la masse des électrons et noyaux respectivement.

\vec{r}_j : définissent les positions des électrons.

$\vec{R}_k, \vec{R}_{k'}$: Définissent les positions des noyaux.

Il y a plusieurs théories on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree-Fock comme exemples très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux

approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés(ou approximation de Born-Oppenheimer),
- Approximation des électrons indépendants(ou approximation de Hartree).

I.3. L'approximation de Born – Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [5].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde T_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donné par:

$$H_e = T_e + U_e + U_{e-n} \quad (I.3)$$

I.4. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de « Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Fock [7] a proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater [8], la fonction d'onde s'écrit sous la forme

$$\Psi_{1,n}(\mathbf{X}_1 \dots \mathbf{X}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{X}_1) & \phi_1(\mathbf{X}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{X}_n) \\ \phi_2(\mathbf{X}_1) & \phi_2(\mathbf{X}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{X}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(\mathbf{X}_1) & \phi_n(\mathbf{X}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{X}_n) \end{vmatrix} \quad (I.4)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. : est le facteur de normalisation.

Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir une fonction d'onde multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Mais, malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation électronique du système. L'estimation de ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, est un des enjeux majeurs des calculs ab-initio.

Plusieurs méthodes ont été développées pour aller au-delà de la méthode d'Hartree-Fock et tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (méthodes DFT) [9]. Qui consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono électronique

I.5. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT « Density Functional Theory », issue de la physique du solide, cherche notamment à approximer l'Hamiltonien en préservant la densité électronique exacte. Elle s'est rapidement imposée comme un moyen absolument rapide et performant pour obtenir les propriétés électroniques et structurales de l'état fondamental pour tous les éléments de la table périodique [10-12]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [13]:

- La DFT implique dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- Elle est appliquée à tout type de système quel que soit ses liaisons : covalentes, ioniques ou mixtes.

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité $\rho(r)$ comme étant une variable de base, et d'écrire toute autre grandeur en fonction de cette variable. Cette théorie impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable au problème de résolution de l'équation de Schrodinger, étant qu'elle réduit le nombre de degré de liberté de $3N$ électrons de la fonction d'onde Ψ , aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace de $\rho(r)$ à 3 dimensions.

La densité électronique $\rho(r)$ correspond à la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini, autrement dit elle représente la probabilité de trouver un électron

dans un volume unitaire r . Elle est une fonction positive qui dépend simplement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle est donnée par la relation suivante

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (I.5)$$

Où N est le nombre total d'électrons.

En 1927, L. H. Thomas et E. Fermi [14,15] étaient les premiers à exprimer l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Cependant, les auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons. En 1928, Dirac [16] a complété ce modèle en introduisant le terme d'échange pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Néanmoins, ce modèle n'était pas satisfaisant à cause de ses résultats médiocres, qui prédisent que les molécules sont moins stables que les atomes qui les constituent. Quelques années plus tard, J. C. Slater [17] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater a été particulièrement utilisée en physique du solide. Toutefois, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn[18], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité. Ces théorèmes trouvent, dès l'année suivante, un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham[19].

1.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(r)$, a pour conséquence les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après :

Le premier théorème (la densité comme une variable de base)

Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamental, seule. i.e. que le plus important, n'est pas de trouver une bonne approximation à la fonction d'onde de l'état fondamental, mais plutôt de trouver l'énergie E du système comme une fonctionnelle de la densité. En d'autres termes, L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, N , qui peut être calculé à partir de la densité électronique

simplement et sur tout l'espace (ce théorème peut être étendu aux systèmes à polarisation de système). Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers lui, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées. La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E(\rho)$ selon l'expression :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (I.6)$$

$$\text{avec: } T[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.7)$$

Le premier terme $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et le deuxième terme correspond à la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Le 3ème terme $E_{xc}[\rho]$ qui est l'énergie d'échange-corrélation.

Le deuxième théorème (le principe variationnel)

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité ρ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Ce deuxième théorème est identique à l'approche de Hartree-Fock au lieu de la fonctionnelle de la fonction d'onde

$$\delta E[\Psi]/\delta \Psi = 0,$$

On l'applique, cette fois, à une fonctionnelle de la densité électronique

$$\delta E[\rho(r)]/\delta \rho(r) = 0,$$

au point qui correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$ du système.

Il stipule que pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ formulant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

Cette fonctionnelle donne la plus basse énergie si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Elle est traduite en termes mathématiques comme suit:

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E\rho \quad (I.8)$$

1.5.2. Les équations de Kohn –Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, comme nous l'avons vu auparavant, regroupe deux termes $T[\rho(r)]$ (fonctionnelle d'énergie cinétique) et le terme d'énergie d'interaction électronique: eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leurs expressions analytiques pour le système à N électrons interagissant est inconnue. L'approche de Kohn et Sham est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de H-K en une théorie pratique et facilement exploitable :

- Le système réel étudié (système interactif) est transformé comme un système d'électrons fictifs sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.
- Des orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus exacte.

Il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + v_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.9)$$

Où $V_{ee}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et $v_{ext}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

L'énergie cinétique de l'état fondamental $T_0[\rho(r)]$ du système fictif est :

$$T_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n n_i \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (I.10)$$

ϕ_i^{KS} : Est une spin-orbitale de Kohn-Sham. La densité électronique est calculée à partir des orbitales Kohn-Sham selon la relation :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i^{KS}|^2 \quad (I.11)$$

n_i : Occupation de l'orbitale i.

Les spin-orbitales sont déterminées à l'aide de l'équation aux valeurs propres :

$$(-\nabla^2 + V_{eff})\phi_i^{KS} = \epsilon_i \phi_i^{KS} \quad (I.12)$$

ϵ_i : Est l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et le potentiel effectif V_{eff} (Le potentiel de Kohn-Sham) s'écrit :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{NE} + \hat{V}_{ee} \quad (I.13)$$

\hat{V}_{NE} et \hat{V}_{ee} sont l'interaction électron-noyau et celle électron-électron respectivement

Le potentiel d'échange-corrélation \hat{V}_{xc} est alors donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie Exc par rapport à la densité ρ :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (I.14)$$

Le potentiel V_{XC} dépend donc de la densité électronique, qui elle-même est définie à partir des fonctions d'onde à une particule. Ces fonctions d'ondes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. La résolution numérique d'un tel système doit être accomplie de manière auto-cohérente (Ou Self-Consistent Field SCF), i-e en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel effectif V est obtenu pour lequel le système d'équation est résolu et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouvel potentiel effectif "mieux précisé" peut être calculé. Ce processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Le formalisme de **Kohn** et **Sham** est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques. Cependant, il a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue, au sein de ce formalisme, est la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} .

Afin de résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. D'autres approximations doivent être utilisées pour obtenir une solution adéquate. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

1.5.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure I.1**. On commence par injecter la densité de charge initiale in ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.16})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.17})$$

i représente la lème itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée

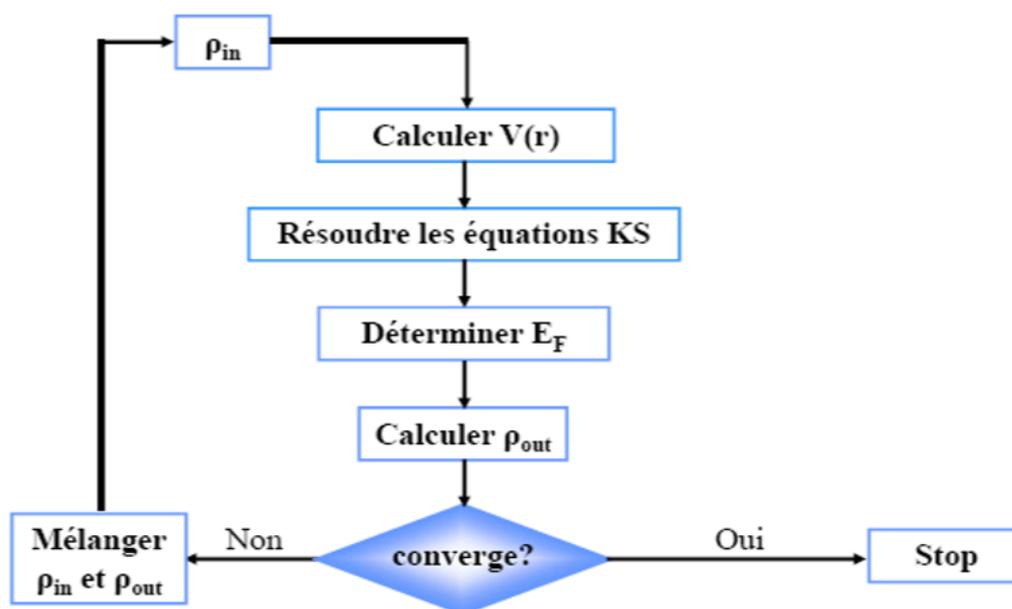


Figure I.1: Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité

I.6. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- i) **L'effet d'échange** : Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock[20], prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .
- ii) **La corrélation de coulomb** : Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-f|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
- iii) **La correction de self-interaction** : Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de **Kohn- Sham**[21] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux: L(S)DA, GGA et LDA+U.....etc.

1.6. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dès leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu quelles effets d'échange-corrélation ont un caractère local. L'approximation de la Densité locale (LDA) considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante : pierre ponce

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (I.18)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \delta_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.19)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $E[n(r)]$, par exemple ceux proposée par Vosko et Wilk[22], ou encor de Perdew, Zunger[23] et de Teter et Pade[24].

Les valeurs ε_{xc} ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats. De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.

Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [25]. Aussi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'ajout de ce degré de liberté peut permettre en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale

1.6.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

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

$$E_{xc}^{GGX}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (I.20)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (I.21)$$

Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [26], et Perdew et al (1996) [27]. Il existe plusieurs versions de la (GGA) les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [28].

1.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total(FP-LAPW)

Trouver une base raisonnable pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est la principale difficulté rencontrée lorsqu'on veut appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité aux calculs de structures électroniques dans les solides. En se basant sur les propriétés de symétrie de translation inhérentes au solide périodique infini, Bloch [22] a supposé que celles-ci peuvent prendre la forme d'une fonction ayant la périodicité du réseau multipliée par une onde plane. En théorie, les ondes planes s'imposent donc naturellement comme une base pour les fonctions d'onde dans le solide. Cependant, elles peuvent se révéler insuffisantes quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex : les excitations des états du coeur).

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème [23]. La première est la base APW (Augmented Plane Wave) introduite par Slater [24], qui a remarqué qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-Tin » (MT) (sphères), ces derniers (le potentiel et les fonctions d'onde) sont similaires à ceux d'un atome : ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R .

I. 7. 1. La méthode des ondes planes (APW):

Selon l'approximation APW la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne chevauchent pas entre elles et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (**Figure. I.2**), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
 - 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
 - 2- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Figure I.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphèreatomique et en région interstitielle.

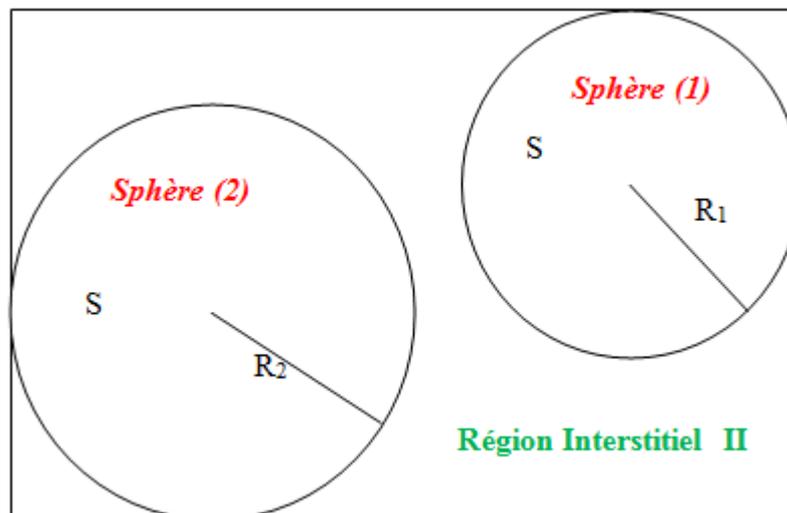


Figure I.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphèreatomique et en région interstitielle.

A la base de ces données, la fonction d'onde $\varphi(r)$ s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (I.22)$$

Où :

Ω : Représente le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : Représentent les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique Y_{lm} .

K : Représente le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).

G : Le vecteur du réseau réciproque.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.23)$$

$V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation [25].

Slater a justifié l'emploi de ces fonctions en précisant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Les coefficients A_{lm} sont déterminés d'une manière à garantir la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y parvenir, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes dans les régions interstitielles. On obtiendra alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l}} \sum_{R_l} C_G J_l(|k + g|R_l) Y_{lm}^*(k + G) \quad (I.24)$$

J_l est la fonction de Bessel donnée par :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (I.25)$$

Au centre de la sphère se trouve l'origine. Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont les coefficients vibrationnels de la méthode APW.

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elles sous-estiment la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson [19] ont proposé une version du

potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en2009 [20], il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*), qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure .Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles (R_∞) s'annule à la limite de la sphère. Et par conséquent, les coefficients divergent. Ceci entraînera des difficultés numériques, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus ardues quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Pour résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[26] et par Andersen [27].

I.8. Description et utilisations du code WIEN2K.

Le code WIEN2k est un programme informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [28]de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FPLAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maitre qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace.

Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed). Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [29]: **x nn**, **x sgroup**, **x symmetry**, **x lstart**, **x instgen_lapw**, **x kgen** et **x dstart**.

Quand un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : calcule le potentiel total à partir de la densité.

LAPW1 : construit l'Hamiltonien et calcule par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

LAPW2 : calcule l'énergie de fermi et les densités de valence.

Lapwdm : calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales généré par « orb ».

lcore: calcule les états de cœur pour la partie sphérique du potentiel.

mixer: mélanger les densités électroniques pour les états de coeur, semi-coeur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, dans cette étape, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

II.1 : Introduction

Les scientifiques et les chercheurs en matériaux sont les experts lorsqu'il s'agit de choisir le bon matériau lorsqu'il existe un nombre important de type des composés telles que les composés binaire, triaire et quaternaire et aussi un grand nombre des familles des matériaux comme les Pérovskites, les Heusser et les Cluster...etc. Pour cette raison, la famille des semi-conducteurs II.VI est connue pour sa grande étude technique et son intérêt et de nombreuses recherches sur cette famille ont été reconsidérées dans leurs larges domaines d'application,

Les propriétés physico-chimiques des matériaux jouent habituellement un rôle important dans la sélection d'un matériau pour une application bien particulière. L'intérêt essentiel, réside sur la connaissance élémentaire de ces propriétés fondamentales et comment ces dernières peuvent être modifiées par de nombreux facteurs [30].

Pour cette raison dans ce chapitre, on va présentera une recherche brèves sur les composés binaires, en particulier de l'oxyde de magnésium (MgO) (préparation, propriété, structure et leur applications).

- **Propriété des matériaux**

Chaque matériau possède des propriétés physiques et chimiques qui lui sont propres. Les principales propriétés sont la résistance à la rupture, l'élasticité, la masse volumique, la dureté, l'oxydabilité et la conductibilité, où :

- **Masse volumique:** La masse d'un certain volume de matériau.
- **Résistance à la rupture:** Capacité à bien supporter les forces extérieures.
- **Dureté:** Capacité d'un matériau à résister à la pression.
- **Elasticité:** Capacité d'un matériau à reprendre sa forme après avoir être déformé.
- **Oxydabilité:** Capacité d'un matériau à se transformer au contact de l'oxygène.
- **Conductibilité:** Capacité d'un matériau à transmettre la chaleur ou l'électricité.

Une autre propriété est la capacité d'un matériau à subir des déformations pour être façonné (Aptitude au façonnage) [31].

II.2. Les composés binaires

Un composé binaire est une substance dont les molécules sont composées d'atomes de deux éléments. Le nombre d'atomes individuels dans chaque molécule peut varier, mais ils ne doivent appartenir qu'à deux éléments, Les composés binaires sont les composés les plus simples de la nature, mais aussi parmi les plus importants en chimie organique et inorganique. Ils sont

généralement classés comme ioniques ou covalents, en fonction du type de liaisons entre les atomes. Les chimistes reconnaissent plusieurs sous-groupes et divisions de composés binaires à des fins de classification et d'enseignement.

La famille des composés binaires de comportement semi-conducteur sont parmi les composés binaires l'état solide et ils sont très vaste, parmi les quelle :

- Semi-conducteurs IV-VI.
- Semi-conducteurs III –V.
- Semi-conducteurs II-VI.
-ect

Notre étude est concentrée principalement sur l'étude des semi-conducteurs IV-VI. On particulier L'oxyde de magnésium MgO, L'oxyde de magnésium est un matériau industriel très important utilisé dans de nombreuses applications industrielles pour son importance dans le domaine de l'industrie et du développement technologique, grâce à ses propriétés chimiques, physiques, électroniques et sa structure cristalline.

- L'oxyde de magnésium a une bonne résistance mécanique et se comporte très bien en chauffage ou refroidissement uniforme si le choc thermique est évité,
- Et la facilité de sa préparation,
- Il est d'une grande utilité catalytique.

II.3. L'oxyde de magnésium

Le magnésium est l'élément chimique de numéro atomique 12, de symbole Mg,

Le magnésium est un métal alcalino-terreux. Il s'agit du neuvième élément le plus abondant de l'univers [32].

Les atomes de magnésium existent dans la nature uniquement sous forme de combinaisons avec d'autres éléments, où il présente invariablement l'état d'oxydation +2. L'élément pur est produit artificiellement par réduction ou électrolyse. Il est hautement réactif en poudre et en copeaux mais, laissé à l'air libre, il se revêt rapidement d'une mince couche d'oxyde étanche réduisant sa réactivité (passivation par oxydation). Le métal pur brûle aisément sous certaines conditions (en produisant une lumière brillante, blanche, éblouissante caractéristique). En

mécanique il est utilisé principalement comme composant dans les alliages d'aluminium-magnésium (parfois appelés magnalium). Le magnésium est moins dense que l'aluminium et l'alliage est apprécié pour sa légèreté et sa résistance plus grande (mécanique et chimique).

C'est un agent chimique essentiel à la vie, Ses sels ont de multiples applications (lait de magnésie $Mg(OH)_2$, carbonate de magnésium, MgO , $MgCl_2$)

Oxyde et hydroxyde sont les formes de magnésium les moins chères à produire, également celles dont la concentration est la plus élevée.

Tableau.II.1: position dans le tableau périodique.



Position dans le tableau périodique	
Symbole	Mg
Nom	Magnésium
Numéro atomique	12
Groupe	02
Période	03
Principal isotope	24
Famille d'éléments	Métaux alcalino-terreux
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Figure.II.1:Bloc magnésium

II.3.1. Propriétés de l'oxyde de magnésium MgO

L'oxyde de magnésium MgO , ou magnésie, a pour formule MgO est un minéral solide hygroscopique et se présente sous la forme de poudre blanche très fortement basique absorbant l'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère.

Et se compose d'un réseau d'ions Mg^{+2} et d'ions O^{-2} maintenus ensemble par liaison ionique.

Est très peu soluble dans l'eau (6,2 mg/L) et possède une densité de 3,58 g/cm³. [33]

Il a des caractères physiques, chimiques et optiques importants :

A. Propriétés physiques

L'oxyde de magnésium est un solide et cristal ionique comme le montre dans la **figure II.2**. L'oxyde de magnésium a une structure comparable à celle du chlorure de sodium [34]. La surface de l'oxyde de magnésium la plus stable dans le vide est obtenue en réalisant une coupe selon le plan.



Figure.II.2:Formes cristallines d'oxyde de magnésium

B. Propriétés chimique

L'oxyde de magnésium est peu soluble dans l'eau, dont il dissout 0.0086g/l à une température de 30°C et est soluble dans les acides et les solutions d'ammoniac, le pH de sa solution aqueuse saturée est de $\text{pH} = 10.3$ son point de fusion est de 2858°C et son point d'ébullition est 3600°C, il est utilisé comme antiacide et laxatif et dans la fabrication de matériaux résistants. Il a une résistance thermique élevée et une bonne isolation thermique. Lorsqu'il est exposé à l'air, l'oxyde de magnésium a tendance à absorber l'humidité et le gaz carbonique, et du carbonate de magnésium basique se forme[34.35].

C. Propriétés optiques

L'oxyde de magnésium a une réflectance élevée dans les rayons visibles et proches de l'ultraviolet, et il a un pic d'absorption distinctif à 589 nm[34.36.37].

L'oxyde de magnésium de haute pureté est utilisé dans les applications optiques et comme couche réfléchissante pour réaliser des couches très fines de dimensions 33, indice de réfraction 1,23 à 1. Il est utilisé pour la fabrication de semi-conducteurs et autres applications électroniques similaires

II.3.2 .Préparation de l'oxyde de magnésium

Les matières premières de base sur lesquelles on compte dans la préparation de l'oxyde de magnésium sont le carbonate de magnésium naturel (MgCO_3) en premier lieu ou brusi de Mg (OH)₂, MgO ou chlorure de magnésium MgCl_2 et la pierre de dolomite CaCO_3 , MgCO_3 [38.39]

L'oxyde de magnésium peut être préparé à partir de magnésite naturelle brute MgCO_3 , si disponible, après extraction, concassage, broyage, tri, puis calcination. L'oxyde de magnésium obtenu dépend de la pureté de la magnésite brute et peut contenir plusieurs impuretés [39.40].

Le processus de production comprend la décomposition thermique du carbonate de magnésium en oxyde de magnésium et la libération de dioxyde de carbone dans l'atmosphère sous forme de gaz selon la réaction suivante.



L'oxyde de magnésium peut être préparé à partir de dolomie naturelle calcinée à haute température dans des conditions particulières pour produire de la dolomite calcinée selon la réaction suivante :



afin que le produit du processus de calcination réagisse avec une saumure commune de chlorure de magnésium pour produire de l'hydroxyde Le magnésium sous forme de précipité est insoluble dans une solution de chlorure de calcium, puis l'hydroxyde de magnésium est séparé et calciné pour produire du magnésium de différentes qualités selon les conditions de calcination[41]. L'oxyde de magnésium peut également être préparé à partir de dolomite par calcination sélective, car la magnésite et la calcite se désintègrent à différents degrés de température et leur désintégration progressive permet au processus de calcination sélective de désintégrer complètement la magnésite sans désintégrer la calcite, puis de la séparer de la dolomie calcinée par tamisage ou séparation à l'air [39].

L'oxyde de magnésium est préparé à grande échelle par méthode d'extraction chimique, et le magnésium est dans ce cas dissous sous forme de sel ($MgCl_2$, $MgSO$, MgS), d'abord l'insoluble les impuretés sont séparées par l'une des différentes méthodes de séparation (liquide/solide), et par dissociation thermique d'une solution saline saturée produit de l'oxyde de magnésium exempt d'impuretés insolubles. La saumure est obtenue soit à partir d'eau de mer (méthode humide) soit du traitement de minerais naturels contenant des sels de magnésium en les dissolvant avec de l'acide chlorhydrique (méthode sèche), et le procédé est complètement identique [39.40].

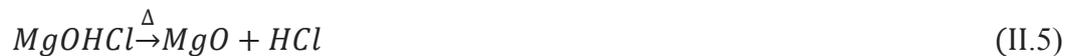
L'eau de mer peut être utilisée économiquement comme matière première dans la production d'oxyde de magnésium si la concentration en magnésium qu'elle contient est d'au moins $1,3 \text{ g.dm}^{-3}$ [42].

La dissociation thermique du chlorure de magnésium est une technique ancienne et commercialement fiable, c'est une technique qui a fait ses preuves malgré le fait qu'elle nécessite une température élevée pour la calcination en plus du fait qu'il produit du gaz chlorhydrique

HCl et les problèmes de corrosion qui en découlent. Tout d'abord, une solution de chlorure de magnésium $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ est recueillie et séchée en absorbant l'excès de vapeur d'eau. La vapeur d'eau résultant de l'évaporation est utilisée pour capturer le chlorure d'hydrogène gazeux, puis le sel est analysé thermiquement en oxyde de magnésium et en chlorure d'hydrogène gazeux selon à l'équation suivante :



Une quantité de $MgCl_2$ reste $6H_2O$ dans l'oxyde de magnésium résultant. La décomposition thermique du sel $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ peut passer par les étapes suivantes :



Comme on sait que la décomposition thermique du chlorhydrate d'oxyde de magnésium $MgOHCl$ commence à une température de 828K pour se transformer directement en oxyde de magnésium et en acide chlorhydrique (MgO HCl) sans passer par toutes les étapes précédentes et l'élimination du chlorure gazeux L'hydrogène de la surface des particules d'oxyde de magnésium est un facteur très important pour déterminer le taux de décomposition et dépend également de la quantité de $MgOHCl$ dans les échantillons traités, bien que cette méthode soit très coûteuse, mais sa caractéristique la plus importante est qu'elle se déroule en une seule étape. La production d'oxyde de magnésium à partir d'une solution de chlorure de magnésium La voie humide diminue car les besoins énergétiques sont trois fois supérieurs à ceux de la voie sèche [38].

II.3.3. Structure cristallographique

Comme première étape l'étude des propriétés structurales du matériau étudié de l'oxyde de magnésium (MgO), est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 .

L'oxyde de magnésium (MgO) cristallise dans une structure cubique à faces centrées, Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et possède 2 atomes par maille élémentaire. L'atome Mg occupe le site de Wyckoff 4a (0,0,0) et l'atome O occupe le site 4b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [43], ainsi l'atome Mg réside au centre d'un octaèdre régulier formé par les atomes avec un paramètre de maille $a_{MgO} = 0.421$ nm.

C'est un isolant à gap direct avec le maximum de sa bande de valence et le minimum de sa bande de conduction située au centre de la zone de Brillouin appelé point Γ .

Expérimentalement, le gap du MgO est évalué à 7.8 eV [44]. Les différents modèles de calculs utilisés réduisent cette valeur pour la porter aux alentours de 5 eV [45]. Par ailleurs, C. Li et A.J. Freeman dans leur caractérisation de monocouches atomiques de Fe sur MgO placent le haut de la bande de valence à 3.5 eV en-dessous du niveau de Fermi [46] ; le niveau de Fermi se situe donc au milieu du gap du MgO.

Ainsi, la simplicité cristallographique de ce matériau en fait le candidat idéal pour observer l'effet des fluctuations thermiques des noyaux sur de grandes gammes de température.

La forme naturelle de MgO est la péridote. Ce minéral est d'une importance capitale en géologie car il s'agit du second minéral le plus abondant dans le manteau terrestre, particulièrement dans le manteau inférieur [47.48].

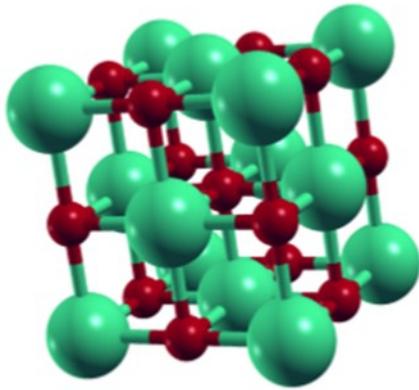
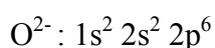
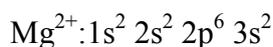


Figure II .3 :Structure cristalline de l'oxyde de magnésium

II.3.4. Structure et propriétés électronique

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

Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et magnésium sachant que les numéros atomiques de Mg et O seront respectivement 12 et 8 sont :



L'oxyde MgO est un isolant à caractère fortement ionique. Les niveaux électroniques les plus faiblement liés, correspondant à la bande de valence, sont donc formés des orbitales 3sp de l'ion

magnésium mélangées aux orbitales 2p de l'ion oxygène et l'émission de MgO résulte de toutes les transitions électroniques possibles à partir de ces orbitales vers la couche 1s du magnésium. Les émissions de l'oxygène et de l'ion métallique dans ce composé devraient alors présenter une forme analogue [49]. Mais il serait nécessaire d'effectuer une nouvelle comparaison à partir des spectres obtenus dans des conditions expérimentales identiques. Le spectre d'absorption K traduit la transition d'électrons 1s du magnésium vers les premiers états inoccupés qui sont ici les états à caractère 3sp de l'ion métallique. La séparation entre niveaux électroniques occupés et inoccupés dans MgO est de l'ordre de 9eV, valeur en accord avec les mesures optiques qui laissent attendre une largeur de bande interdite de l'ordre de 7,5 à 8eV suivant les auteurs [50].

II.4. Applications de l'oxyde de magnésium MgO

MgO présente des applications dans :

- Produits semi-conducteurs.
- Capteurs.
- Piles à combustible et circuits micro-électroniques.

Les nanoparticules de MgO sont utilisées aussi comme :

- Adsorbants
- Catalyseurs
- Supports de catalyseur
- Matériaux supraconducteurs.

De plus, en raison de leur surface active élevée et de leur stabilité chimique, les nanoparticules de MgO peuvent également être utilisées dans la fabrication de capteurs ampérométriques.

- L'oxyde de magnésium intervient comme modificateur de réseaux. En règle générale, pour des teneurs inférieures à 5%,
 - MgO augmente la fusibilité des masses fondues et la brillance des émaux.
 - Au-delà de 5%, la réflectivité augmente, il est donc conseillé de l'utiliser dans des émaux cuits à haute température.
 - Il diminue le coefficient de dilatation,
 - S'il y a cristallisation de silicate ou de cordiérite, l'effet est plus net. Il augmente fortement la tension superficielle et la viscosité [51].
 - L'oxyde de magnésium est classé comme excellent isolant électrique. A la température ambiante sa conductivité électrique est $< 10\text{-}20 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Parmi les applications du MgO.
-

- Son utilisation comme substrat pour la production des couches minces et en particulier les couches supraconductrices.
 - Il est utilisé aussi dans les emballages d'isolement des déchets d'installation nucléaires.
 - Trouve un intérêt particulier dans la technologie surtout dans la filière d'optoélectronique [52].
-

III.1. Introduction

Le gaz naturel est un mélange de gaz d'hydrocarbures combustibles. Les constituants principaux du gaz naturel varient en fonction de leur source, ils sont généralement du méthane CH_4 jusqu'à l'heptane (C_7H_{16}), et parfois des traces d'octane (C_8H_{18}), et d'autres hydrocarbures de masse moléculaire élevées. Certains composés aromatiques [BTX-benzène (C_6H_6), toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), et xylène ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)] peuvent également être présents, ce qui soulève des questions de sécurité en raison de leur toxicité [53]. Le gaz naturel contient aussi des composés non-hydrocarbures tels que, l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2), l'hélium (He), l'hydrogène sulfuré (H_2S), la vapeur d'eau (H_2O), et d'autres composés sulfurés comme le sulfure de carbone (COS), mercaptans (par exemple, CH_3SH) et d'autres traces des gaz. Le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont généralement appelés « les gaz acides », car ils forment des composés corrosifs en présence d'eau. L'azote, l'hélium et le dioxyde de carbone sont aussi appelés diluants, car aucun de ces composés brûle, donc ils n'ont pas de pouvoir calorifique. Le mercure peut également être présent soit comme un métal en phase vapeur ou comme un composé organométallique dans les fractions liquides. Les niveaux de concentration sont généralement très faibles, mais même à des niveaux de concentration très faible, le mercure peut être nocif en raison de sa toxicité et ses propriétés corrosives (réaction avec d'alliages d'aluminium).

Les contrats de vente du gaz naturel sont toujours passés par des spécifications de celui du gaz, par conséquent pour répondre à ces spécifications, le gaz naturel doit être traité par plusieurs procédés de purification. L'un des plus importants de ces procédés est le procédé de déshydratation du gaz naturel par adsorption. En général, la déshydratation du gaz naturel est le processus d'élimination de la vapeur d'eau à partir du gaz pour abaisser le point de rosée et donc d'empêcher la formation des hydrates. L'eau est le contaminant le plus commun des hydrocarbures. Elle est toujours présente dans les mélanges du gaz de pétrole qui se produit à partir des puits

Parfois, les unités de déshydratation par adsorption rencontrent plusieurs problèmes d'un côté technico-économique, peut être un grand problème économique au niveau des sécheurs.

III.2. Généralités sur le gaz naturel

III.2.1. Définition du gaz naturel

Le gaz naturel est une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde, propre et de plus en plus utilisée. Dispose de nombreuses qualités : abondance relative, souplesse d'utilisation, qualités écologiques, prix compétitifs. La mise en œuvre de cette énergie repose sur la maîtrise technique de l'ensemble de la chaîne gazière, qui va de l'extraction aux utilisateurs, en passant par le stockage et le transport, la distribution.

Le gaz naturel est une énergie fossile comme la houille, le charbon ou le lignite. C'est un mélange dont le constituant principal, de 75 % à 95 %, est le méthane (CH_4). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et de carbone, d'où son nom d'hydrocarbure. [54]

III.2.2. Les sources du gaz naturel

Le gaz naturel remplit les pores et les fractures des roches sédimentaires par les profondeurs de la terre et des fonds marins. La partie d'une formation sédimentaire qui renferme le gaz naturel est souvent désignée sous les noms de "réservoir", "champ" ou "gisement".

Le gaz naturel existe partout dans le monde, seul ou associé à du pétrole brut. Il peut être piégé dans différents types de roches sédimentaires, notamment des grès, des carbonates, des filons, couches de charbon et des lits de schistes argileux ou "shales" [55]

III.2.3. Caractéristiques du gaz naturel

➤ La densité du gaz naturel

En faisant l'hypothèse que dans les conditions de références considérées, une mole du gaz étudié occupe le même volume qu'une mole d'air, alors, elle est définie comme étant le rapport de sa masse molaire à celle de l'air dans les conditions normales de température et de pression.

➤ Le pouvoir calorifique (PC)

C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une quantité unitaire du gaz, la combustion étant effectuées à la pression atmosphérique et à une température [55]. Le pouvoir calorifique s'exprime en joules par mètre cube (J/m^3), il se divise en deux:

- Pouvoir calorifique supérieur (PCS)
- Pouvoir calorifique inférieur (PCI).

III.2.4. Types de gaz naturel

La présence et l'apparition d'une phase liquide avec le gaz selon les conditions de pression et la température dans le réservoir de gisement et en surface conduit à distinguer : [56]

- **Gaz sec** : Dans les conditions de production de ce gaz, il n'y a pas une formation de phase liquide et le gaz est concentré en méthane et contient très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.
- **Gaz humide** : Dans les conditions de production de ce gaz, il y'a une formation de phase liquide dans les conditions de surface et le gaz est moins concentré en méthane.
- **Gaz a condensât** : Dans les conditions de production de ce gaz, il y'a une formation de phase condensée riche en constituants lourds dans le réservoir.
- **Gaz associé** : C'est un gaz de couverture qui contexte avec la phase d'huile dans un réservoir d'huile (Gisement de pétrole).

III.2.5. Traitement de gaz naturel

Il faut noter que le gaz qui sort du réservoir par les puits producteurs est de forme d'un mélange de : gaz, condensât, GPL, eau du gisement. Cet effluent est acheminé par un réseau de collecte vers les modules.

Le traitement consiste en la séparation des différents constituants du gaz brut au niveau des modules de traitement. Ces derniers sont munis d'équipements spécifiques, pour assurer cette séparation conformément à des techniques et à des procédés appropriés.[55.56]

a. Procédé Hudson

Il est basé sur le refroidissement du gaz par échange thermique et par une série de détentes complétées d'une détente à travers une machine appelée « Turbo-Expander » qui permet d'atteindre un niveau de température de -38°c .

Le procédé Hudson est très performant car il permet une grande récupération des hydrocarbures liquides.

b. Procédé Pritchard

Il est basé sur le refroidissement du gaz par échange thermique et par détente avec utilisation d'une boucle de propane comme système réfrigérant pour atteindre enfin de cycle une température voisine à -23°c .

c. Procédés mixtes

Ils sont les plus performants, car ils utilisent le turbo-e xpender, la vanne de Joule Thomson et la boucle de propane, ou on atteint les (-66°C).

Les procédés mixtes sont plus performants, car ils permettent une meilleure récupération des hydrocarbures liquides.

Le gaz en provenance des puits producteurs est un mélange (gaz et hydrocarbures liquides) contenant une faible proportion d'eau du gisement.

Il se présente à une pression de 140 bars et une température de 65°C. [57]

III.2.6. Techniques du traitement du gaz naturel

Le traitement du gaz s'effectue globalement en 5 étapes: [57.58]

a. Séparation de l'eau de gisement :

Cette opération s'effectue dans des ballons séparateurs par simple décantation sous l'effet de différence des densités. Cette eau est envoyée vers un système de séparation Eau-Hydrocarbures puis vers les installations de déshuilage et enfin injectée dans un puits bourbier foré dans une formation géologique étendue.

b. déshydratation du gaz :

Elle est réalisée afin d'éliminer l'eau se trouvant à l'état vapeur dans le gaz et pouvant subir un changement de phase avec le changement de la pression ou de la température. Pour cela, on injecte en continu un produit chimique ayant le pouvoir d'absorber l'eau, ce produit est le diéthylène Glycol. Cette injection se fait dans différents points des circuits pour éviter la formation de givre (hydrates) au niveau des sections de refroidissement du procédé.

c. Séparation des hydrocarbures gazeux et liquides :

Elle est basée sur le principe de refroidissement progressif du gaz pour condenser tous les hydrocarbures liquides (condensables) contenus dans le gaz. Ces liquides sont récupérés dans des ballons séparateurs puis envoyés vers la section de stabilisation et de fractionnement.

Le refroidissement de gaz est obtenu en trois étapes :(i) *Refroidissement dans des échangeurs de chaleur par échange thermique avec un fluide froid*,(ii) *Refroidissement par détente (chute de pression) à travers une vanne qui entraîne une chute de température* et (iii) *Refroidissement supplémentaire par échange thermique en utilisant un fluide réfrigérant tel que le propane*.

d. Stabilisation et fractionnement des liquides en condensât et GPL :

Elle consiste à faire passer tous les liquides récupérés au niveau des ballons séparateurs à travers une colonne de rectification appelée « Dééthaniseur » afin de les débarrasser de tous les gaz dissous dans ces liquides.

Le fractionnement consiste à faire passer le liquide à travers une 2^{ème} colonne de rectification appelée « Débutaniseur » afin de séparer ces liquides en GPL et condensât produit.

e. Récupération des gaz à moyenne et basse pression :

Ces gaz proviennent respectivement des ballons séparateurs et du dééthaniseur ou ils se dégagent des liquides suite à la détente ou au chauffage.

Ils sont collectés et comprimés par un turbo- compresseur jusqu'à une pression permettant de les expédier avec le gaz sec produit vers le CNDG.

III.3. La déshydratation du gaz nature

III.3.1. Définition de La déshydratation du gaz nature

La déshydratation est un procédé d'élimination des molécules d'eau liquide ou vapeur contenues dans le gaz, par utilisation des moyens physiques ou chimiques afin d'éviter les problèmes suivants :

- Risque de corrosion des pipes (surtout en présence des gaz acides tels que CO_2 et H_2S).
- Risque de formation des hydrates causant le bouchage des conduites et des installations de production et de transport.
- Écoulement diphasique et augmentation de la perte de charge.
- Risque de solidification dans les procédés cryogéniques.
- Diminution du pouvoir calorifique du gaz.

III.3.2. Le séchage de gaz

La présence d'eau entraîne différents problèmes pour les exploitants, suivants les conditions de température et de pression qui règnent dans une installation. La vapeur d'eau peut se condensée et provoquer la formation d'hydrates, se solidifier ou favoriser la corrosion, si le gaz contient des composants acides. Pour éviter ces phénomènes, il est nécessaire de réduire la teneur en eau du gaz au moyen de la technique de traitement approprié [57].

III.3.3. Méthodes de Déshydratation

La déshydratation des gaz est réalisée par différents types de procédés :

III.3.3.1. Séchage par refroidissement ou compression

La teneur en eau saturée du gaz baisse avec la montée de la pression ou la baisse de la température. Les gaz chauds saturés en eau peuvent être facilement séchés par refroidissement direct ou par compression suivi d'un refroidissement.

III.3.3.2. Séchage par absorption

Le séchage des gaz est assuré dans ce cas par lavage à contre-courant avec un solvant présentant une forte affinité pour l'eau, ce solvant est un glycol. Le gaz déshydraté sort en tête de colonne, le glycol sort en fond, et régénéré par distillation et recyclé.

III.3.3.3. Déshydratation par membrane

Il n'existe pas à l'heure actuelle de procédé industriel de déshydratation par membrane. La déshydratation par membrane permet de séparer des mélanges gazeux par transfert sélectif sous l'effet de différences de pression, à travers une couche mince et continue d'un polymère sélectif. Le perméateur est donc alimenté par le mélange gazeux à séparer sous haute pression (plusieurs dizaines de bars). Le retentât est récupéré à une pression égale (aux pertes de charge près) à celle de l'alimentation, le perméat est lui récupéré à une pression très inférieure à celle de l'alimentation, ce transfert basé sur la théorie de la diffusion.

III. 3.3.4.Déshydratation par Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation des molécules d'un fluide à la surface d'un solide. Lorsque les molécules gazeuses sont en contact avec une surface solide, la vapeur d'eau dissoute dans le gaz est d'abord condensée dans les pores puis maintenue à la surface des pores par des forces qui dépendent des réactions ou des interactions physiques [58 ,59].D'une façon générale on admet deux types d'adsorption :

1. **L'adsorption physique** : utilisée pour le traitement de gaz, caractériser par :
 - ✓ Mise en jeu des forces résiduelles de Van Der Waals.
 - ✓ Elle est exothermique (dégagement de chaleur).
2. **L'adsorption chimique** : utiliser dans le domaine catalytique, caractériser par :
 - ✓ Mise en jeu des forces d'attraction dues aux liaisons chimiques ioniques.
 - ✓ Elle est sélective mais la désorption nécessite une température élevée [59,60].

III.4.l'effet de haute pression et température sur les propriétés physico-chimiques des matériaux solides utilisé dans déshydratation de gaz naturel

La production de pétrole brut avec du gaz naturel et de l'eau à basse température et à haute pression favorise les conditions de formation d'hydrates de gaz qui peuvent causer de nombreux problèmes d'écoulement jusqu'au blocage des pipelines.

III.4.1. Transport du gaz naturel

Une fois extrait du sous-sol et épuré, le gaz naturel doit être acheminé vers les zones de consommation, parfois extrêmement éloignées du lieu de production. Donnée fondamentale pour l'approvisionnement des pays consommateurs, le transport est effectué soit par gazoducs en phase gazeuse ,soit par méthanier sous forme de Gaz Naturel Liquéfié[61].

Gazoducs

Le gaz naturel doit être comprimé sous haute pression avant d'être transporté par

gazoduc, Pour ce type de transport, les spécifications de transport visent à prévenir la formation d'une phase liquide, le bouchage des canalisations par les hydrates, et une corrosion excessive. Pour un gaz commercial, les spécifications sont plus strictes et comprennent aussi une fourchette limitée par le pouvoir calorifique. Le contenu maximal d'azote dans un gaz traité est habituellement très faible.

La croissance du transport du gaz naturel par gazoduc a mené à l'établissement d'un vaste réseau de gazoducs dans le monde entier. La longueur totale des gazoducs à l'échelle mondiale est d'environ deux fois la longueur utilisée pour le transport du pétrole brut, et dépasse les 600,000 milles [62].

La conception des gazoducs comporte les étapes suivantes : Au départ, une tâche importante est le choix du tracé. Un fond marin accidenté, des sols durs ou très mous et des icebergs sont des zones à éviter. Il faut envisager l'utilisation des matériaux convenant aux gazoducs en fonction de ses propriétés et de la température des fluides. Il faut choisir entre des canalisations souples ou rigides, de l'acier ordinaire, de l'acier inoxydable ainsi que des canalisations gainées et chemisées. Le concepteur doit étudier les matériaux pour les revêtements de béton, les joints et l'isolation thermique.

Ensuite, les gazoducs sont enterrés à un mètre de profondeur ou bien immergés. Ils sont constitués par des tubes en acier épais de quelques millimètres et de 0,9 à 1,40 m de diamètre, soudés les uns aux autres. Dans ces canalisations, le gaz naturel circule à 30 km/h sous l'effet de la différence de pression existant entre le gisement (ou bien l'étape de traitement) et les points de consommation. Pour maintenir cette haute pression d'environ 70 bars, des stations de compression sont installées tous les 80 à 120 km.

L'intérieur des tubes est régulièrement nettoyé par des pistons racleurs qui chassent dépôts et impuretés de façon à conserver au gaz naturel sa célérité. En surface, des inspections périodiques sont effectuées pour détecter d'éventuelles fuites. La gestion des mouvements de gaz du réseau est assurée par le centre de répartition national au moyen d'un système de conduite entièrement informatisé.

Le réseau de transport s'arrête où commence celui de distribution, c'est-à-dire aux portes des villes, communes et villages. Les gazoducs cèdent alors la place à des conduites plus petites où la pression est moindre. Toutefois certains industriels gros consommateurs sont alimentés directement par le réseau de transport.

Le réseau de transport qui part du gisement ne s'arrête pas aux frontières des pays. C'est un véritable lien physique qui relie une zone de production et un espace de

consommation constitué d'une pluralité de pays. A partir des années 1970, les sociétés gazières internationales s'emploient à réaliser des interconnexions entre leurs réseaux respectifs. Une imbrication qui s'explique par le caractère spécifique du commerce gazier :

- Coût du transport au niveau élevé des investissements.
- Rigidité des contrats de fourniture.
- Recherche de rentabilité et de sécurité de l'approvisionnement.

Méthaniers le gaz naturel liquéfié doit demeurer liquide à la pression atmosphérique. La température à la quelle le gaz naturel est stocké sous forme liquide est proche de point de l'ébullition du méthane. Le gaz est liquéfié sous pression, puis il subit un sous - refroidissement pour rester liquide à la pression atmosphérique[62].

La liquéfaction est effectuée à une pression déterminée par des facteurs économiques. Une pression plus élevée réduit l'énergie nécessaire pour liquéfier le gaz naturel puisque la plage des températures monte au cours du processus de liquéfaction. Le gaz naturel est liquéfié au cours d'un intervalle de température en fonction de la présence d'hydrocarbures autre que le méthane. La température initiale de liquéfaction est plus élevée pour un contenu d'hydrocarbures lourds. Par exemple, il peut commencer aux environ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et continuer jusqu'à une température proche de celle où le méthane sous pression atteint un équilibre vapeur – liquide (autour de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$). La troisième phase liquide obtenue subit ensuite un sous – refroidissement jusqu'au point d'ébullition du gaz naturel liquéfié à la pression atmosphérique.

Acheminé par gazoduc depuis le gisement jusqu'au port d'embarquement, le gaz naturel est liquéfié par refroidissement à -163°C . Il est alors stocké dans des réservoirs avant d'être chargé sur le méthanier. A son arrivée au terminal de réception, le gaz naturel liquéfié est stocké. Il est gazéifié qu'au moment d'être injecté dans le réseau, par compression puis réchauffement. Redevenu gazeux, il reprend son volume initial. La maîtrise de ce procédé et la construction des méthaniers sont permis de créer une chaîne de transport G.N.L. En résumé, le transport par méthanier comprend les principales étapes suivantes:

- Traitement et transport par gazoduc vers la cote.
 - Traitement du gaz produit pour répondre aux spécifications de liquéfaction.
 - Liquéfaction du gaz naturel, accompagnée éventuellement de fractionnement (séparation des hydrocarbures lourds).
 - Stockage et chargement (le terminal).
-

- Transport par méthanier.
- Réception (installations qui aide à la décharge) et stockage.
- Regazéification.

La mer constitue une contrainte pour le transport du gaz naturel. Trop profonds, certains fonds rendent impossible la pose d'un gazoduc sous-marin et le transit du gaz naturel par bateau en phase gazeuse n'est pas rentable seule la réduction du volume du gaz par sa liquéfaction peut rendre économique son transport par bateau. Le trafic de GNL représente aujourd'hui plus de 30 % des échanges internationaux de gaz naturel.

Stockage du gaz naturel

Les réservoirs de gaz naturel sont des régulateurs tampons qui adaptent l'offre à la variation des consommations tout au long de l'année. Mais, à la différence des citadelles en béton, les réservoirs cachés sous terre échappent à nos regards. Ils sont soit situés en nappe aquifère et pourvue d'une structure semblable à celle d'un gisement naturel, soit créés par l'homme dans des cavités salines. Ces deux types de stockage sont complémentaires, quatorze d'entre eux ponctuent le sous-sol français tandis qu'en Roumanie il n'y a pas que de stockage dans des gisements épuisés.

Il est difficile de bien faire correspondre les approvisionnements en gaz naturel et les besoins des consommateurs. En effet, la consommation de gaz naturel suit les aléas du climat. Entre la journée la plus creuse de l'été et le jour le plus chargé de l'hiver, elle peut évoluer dans un rapport de 1 à 8. Pour assurer en permanence l'équilibre entre les ressources et la demande, on a créé un ensemble de réservoirs souterrains dont l'une des fonctions stratégiques est aussi de garantir la fourniture à la clientèle en cas de défaillance d'une source d'approvisionnement.

L'industrie du gaz naturel est née aux Etats-Unis. Très tôt les Américains ont imaginé les formes de stockage possibles et sont allés jusqu'à utiliser les gisements épuisés comme réservoirs souterrains. Les Européens, dont l'industrie gazière est plus récente, n'ont pratiquement pas de gisements épuisés. Ils ont donc eu l'idée d'équiper des structures géologiques favorables.

Les réservoirs souterrains sont de deux natures, suivant qu'ils sont réalisés dans une cavité saline ou en nappe aquifère, technique la plus ancienne. Ces deux types de réservoirs complémentaires permettent une gestion optimale des besoins en gaz naturel[61.63.64].

IV.1.Introduction

L'oxyde de magnésium « MgO », est un composé de IIA-VI, constitués par l'association d'un élément de la colonne IIA (Mg) avec un élément de la colonne VI (O) de la classification périodique de Mendeleïev. Il fait l'objet d'un intérêt considérable et est très étudié pour leur propriété diélectrique, optique, électronique et structurale. Dans cette partie de notre travail, on va étudier les propriétés structurales et électroniques de ce composé par simulation, utilisent la méthode dit FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k, comme une première partie. Dans la deuxième partie de ce travail, on va examiner ce composé sous l'effet de haut pression et haute température, c'est-à-dire, on va étudier les propriétés thermoélectriques utilisent le programmePoltz-Trap d'une coté, et d'une autre coté, on va étudier aussi les propriétés thermodynamiques de ce composé a haute pression et haute température en utilisant le programme dit GIBBS2 implémenté dans le code Wien2k.

IV. 2.Détails de calcul

Dans ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) telle que mise en œuvre dans le code Wien2K, pour exécuter le calcul des propriétés structurales et électroniques. Les propriétés thermodynamique ont été effectuées à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique mis en œuvre dans le code GIBBS. Les propriétés thermoélectriques ont été effectuées également,mais à l'aide de code Poltz-Trap.

Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et par l'approximation LDA. Le principe de la méthode FP-LAPW est de diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leur rayon (R_{MT}) pour chaque composé est illustré dans le **tableau IV.1**, où ces valeurs sont réduites de 10% dans l'étape d'optimisation de chaque calcul. Le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était limité à $l_{max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à $R_{mt}K_{max} = 7$ où R_{mt} indique le plus petit rayon de la sphère atomique et K_{max} est la valeur maximale du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane pour obtenir la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue de Fourier a été tronquée à $G_{max} = 12$. Le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 84 k-points de $12 \times 12 \times 12$ mailles ce qui équivaut à 2000 k-points dans BZ. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers 10^{-5} Ry.

Tableau IV.1 : Les valeurs des R_{MT} et les coordonnées deMgO pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.

Composé	R_{MT}		Les	Coordonnées
	Mg	O	Mg	O
MgO	1.78	1.78	0, 0, 0	0.5/0.5/0.5

IV.3. Les Propriétés Structurelles

Le calcul des propriétés physiques des composés nécessite la détermination de l'état fondamental. Pour réaliser ce dernier, nous avons évalué l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Dans le but de déterminer la stabilité et les propriétés structurales tel que : paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' au voisinage de l'équilibre.

La figures IV.2 représentent la variation des énergies totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA et LDA. Les résultats concernant l'énergie de l'état fondamental sont rapportés dans le **tableau IV.1**. D'autre part, les résultats obtenus relatifs aux paramètres structurales tels que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , sont regroupés dans le **tableau IV.2** avec les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs théoriques pour la comparaison.

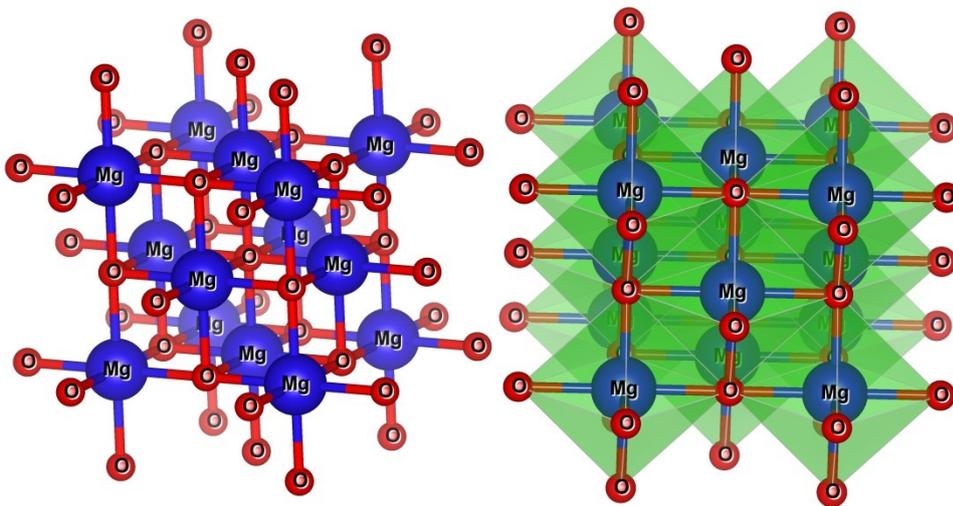


Figure.IV.1: Représentation de la structure du MgO utilisée.

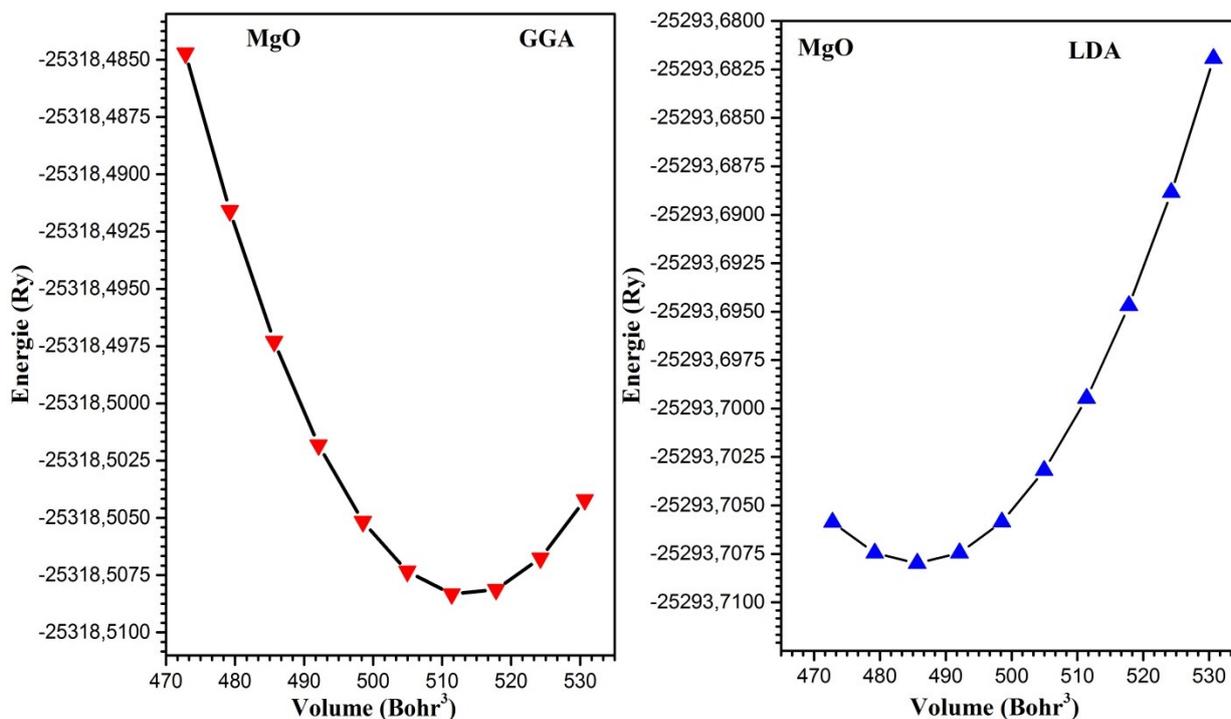


Figure. IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume, utilisant l'approximation de GGA et LDA.

Tableau IV.2 : Paramètres structurelles obtenus en utilisant l'approximation de GGA et LDA avec d'autres travaux pour la comparaison.

	GGA	LDA
a (Å)	4.26	4.164
B (GPa)	146.2413	169.1641
Bp	4.56	3.45
Emin (Ry)	-551.4269	-548.9328
Vmin (boh³)	130.2682	121.7791
Structure Cristallin	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	Fm-3m	Fm-3m

IV.4.Les Propriétés Electroniques

IV.4.1.Structure des bandes

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension (i) le comportement des composés, (ii) la valeur de l'énergie de gap et (iii) la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux. Dans notre cas, le système étudié est non magnétiques par conséquent les calculs à non spins polarisés sont effectués .En utilisant l'approximation de GGA et LDA. La propriété électronique étudiée est la structure de bande (SB)

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les antis liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur E_g . Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La représentation de ces bandes d'énergie dans l'espace réciproque donnent les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . cette représentation est réalisé exactement dans un sous-ensemble de l'espace réciproque appelé la zone de Brillouin.

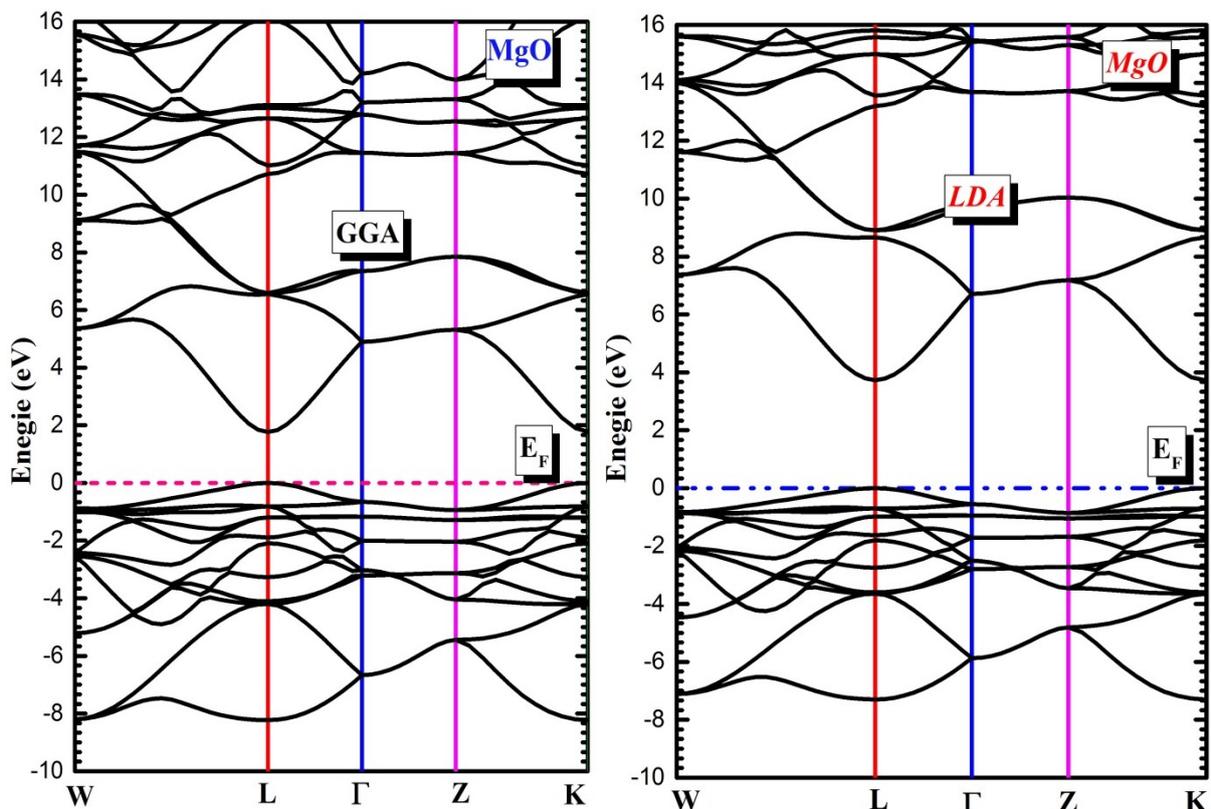


Figure.IV.3 : Structure des bandes du MgO calculée par l'approximation de GGA et LDA.

Selon la **figure.3**, on remarque que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) sont situés à la direction de **L-L**. Ce qui signifie, le MgO agit un matériau à gap direct avec large bande interdite égale 3.69 eV et 1.93 eV utilisant respectivement LDA et GGA (**Voire leTableauIV.2**).

Tableau.IV.2 : L'énergie de bande interdite et leur nature (gap-energy) en eV.

MgO	GGA	LDA
Energie de gap (Eg)	1.93	3.69
Direction	Direct (L-L)	Direct (L-L)

IV.5. Les propriétés thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont liés à la présence simultanée de courants électrique et de chaleur dans un métal ou un semi-conducteur. Les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt mondial, grâce à leur capacité à convertir directement l'énergie thermique en électrique de manière propre et renouvelable. Un bon matériau thermoélectrique possèdera donc simultanément un coefficient Seebeck S élevé, une bonne conductivité électrique σ (une faible résistance électrique), et une faible conductivité thermique. Ces propriétés sont liées entre elles par un facteur adimensionnel appelé facteur de mérite ZT . L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie.

IV.5.1. Conductivité électrique :

La conductivité électrique (σ) calculée par temps de relaxation (τ) en fonction de la plage de températures comprise entre 100K et 900 K pour le composé MgO se comporte comme un semi-conducteur, comme indiqué sur la **figure.4**. La conductivité électrique augmente avec la température où le composé MgO a une conductivité électrique plus élevée autour de $1.7 \cdot 10^{20} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ à la température ambiante (300K), où cette valeur de conductivité électrique diminue avec la température. En raison du faible intervalle de bande dans le composé MgO, la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé MgO a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

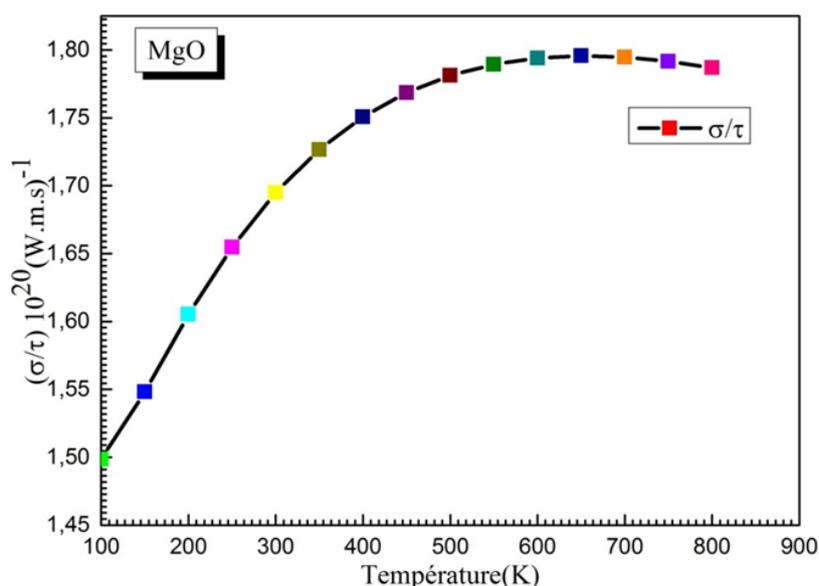


Figure :IV.4 :Variation de conductivité électronique σ par temps de relaxation τ en fonction de la température.

IV.5.2. Conductivité thermique:

Comme les électrons et les vibrations du réseau sont responsables de la conduction de la chaleur dans un matériau, la conductivité thermique est donc la somme de la contribution électronique et des vibrations du réseau selon $K = K_e + K_l$, où K_e et K_l sont respectivement la partie électronique et les vibrations du réseau, où, dans la présente étude, l'effort vient d'être donné pour estimer la partie électronique de la conductivité thermique, car le code Boltz-TraP ne peut calculer que la partie électronique (K_e) de la conductivité thermique, où la partie des vibrations du réseau (K_l) est négligée. La conductivité thermique doit avoir une valeur faible, car il en résulte que le gradient de température pourrait être maintenu pour de bonnes applications dans les dispositifs thermoélectriques. La conductivité thermique actuelle calculée par temps de relaxation en fonction de la température pour le composé notre composé est présentée à la **figure 5**; il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est: $1.25 \cdot 10^{15} \text{ (W / m K}^2 \text{ S)}^{-1}$ à 300K .

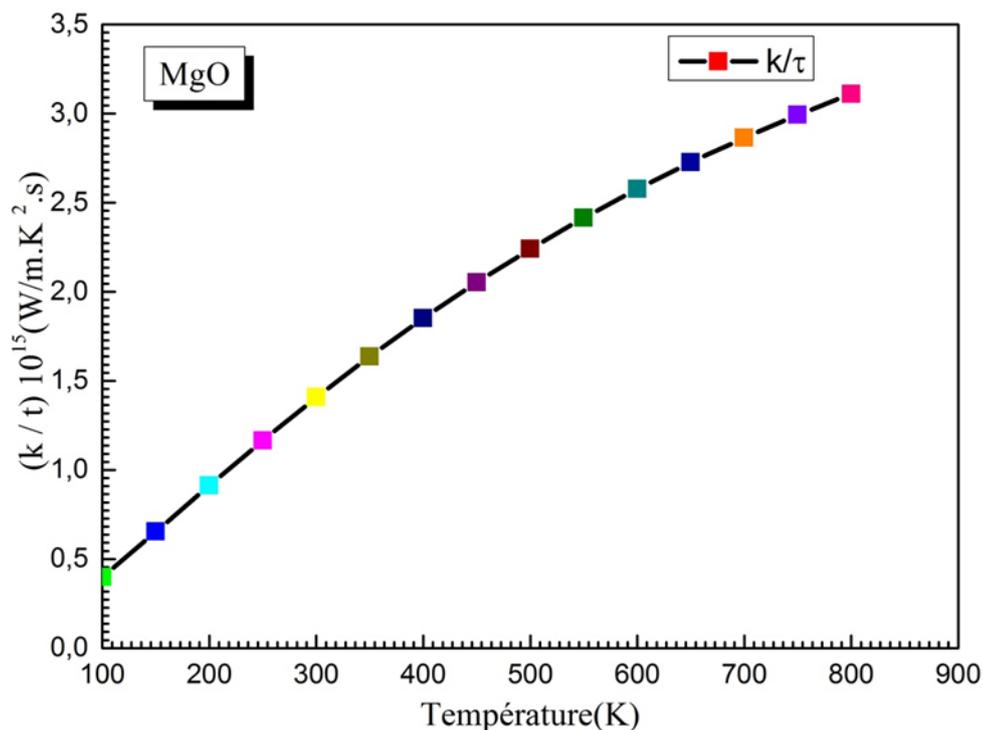


Figure.IV.5 : Variation de la conductivité thermique K par temps de relaxation τ en fonction de la température.

IV.5.3. Facteur de puissance (P) :

Le facteur de puissance calculé en fonction de la température est illustré à la **figure 6**. On peut voir sur cette figure que la génération de puissance thermoélectrique (P) augmente avec la température, la valeur du facteur de puissance étant d'environ $0.5 \cdot 10^{11}$ (W / mK²S) à 300K. Ce composé peut donc donner de bons résultats pour une application thermoélectrique.

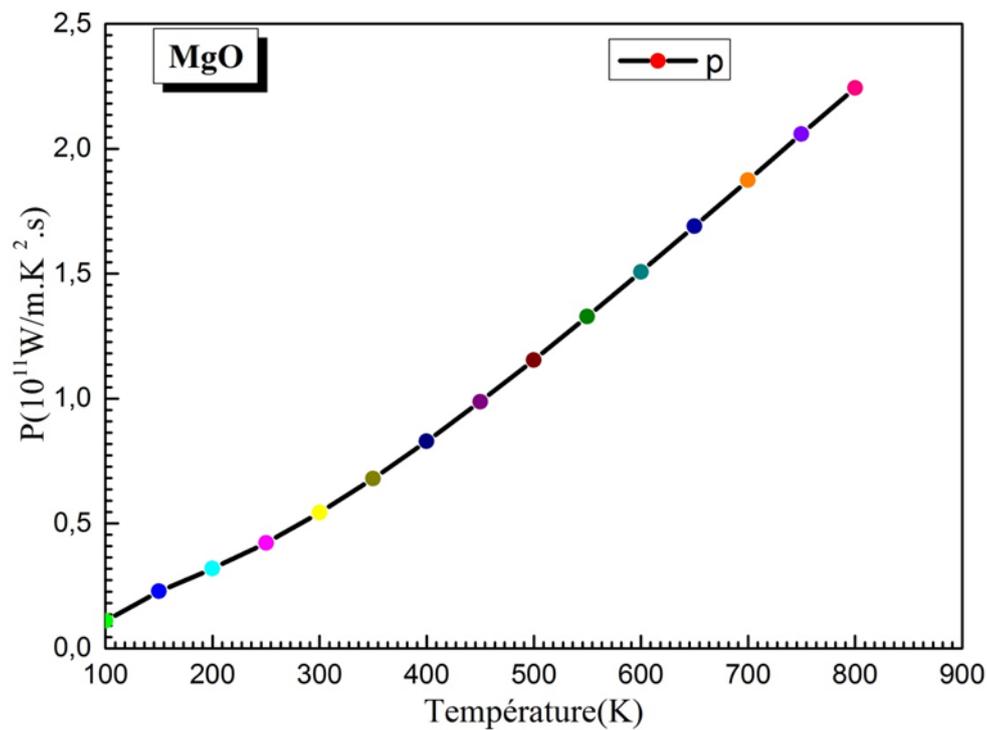


Figure.IV.6: Variation du Facteur de puissance thermoélectrique (P) en fonction de la température.

IV.5.4. Le coefficient de Seebeck (S) :

Le coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température pour le composé MgO est représenté graphiquement sur la **figure.7**. Cette figure montre que le coefficient Seebeck (S) pour le composé MgO se comporte comme semi-conducteur de manière significative avec la température. La valeur du coefficient Seebeck à $T=300\text{K}$ est d'environ $17,5 \cdot 10^{-3}\text{V} / \text{K}$.

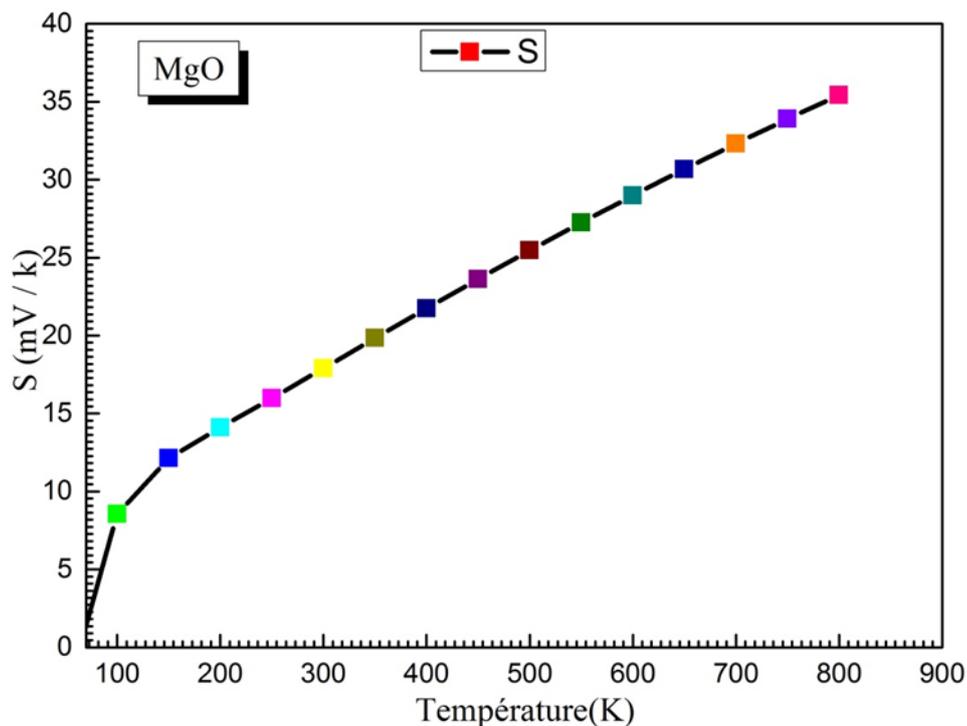


Figure.IV.7: Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température.

IV.5.5. Facteur de Mérite (ZT) :

La **figure.8** montre la variation de ZT, a en fonction de la température, où elle évolue avec l'augmentation de la température. On constate une augmentation du Facteur de Mérite avec l'augmentation de la température, et plus le Facteur de Mérite est proche de « 1 » plus la nature du matériau est bonne.

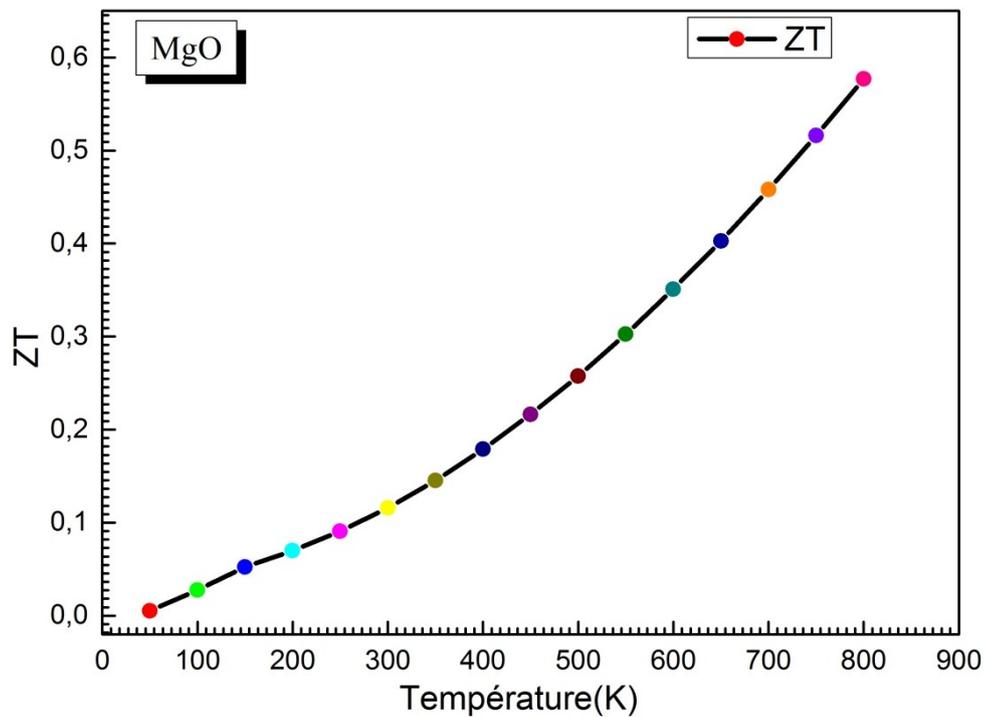


Figure.IV.8 :Variation du facteur de Mérite en fonction de la température.

IV.6. Les Propriétés Thermodynamiques

IV.6.1. Volume

Le **Figure IV.9** présente la Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions, le volume de la maille unitaire augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Le taux de croissance de volume décroît alors que la pression augmente à une température donnée. Etant donné au volume de maille est essentiellement lie au paramètre de réseau, donc il y a une dilatation de paramètre de réseau, lorsque l'on augmenté la température d'un cristal. A la température ambiante et pour une pression nul (300K et 0GPa), la valeur de volume sont comme suit 848Bohr^{-3} , ce qui signifie que le taux de croissance du paramètre de maille du réseau cristallin décroît significativement quand la pression augmente.

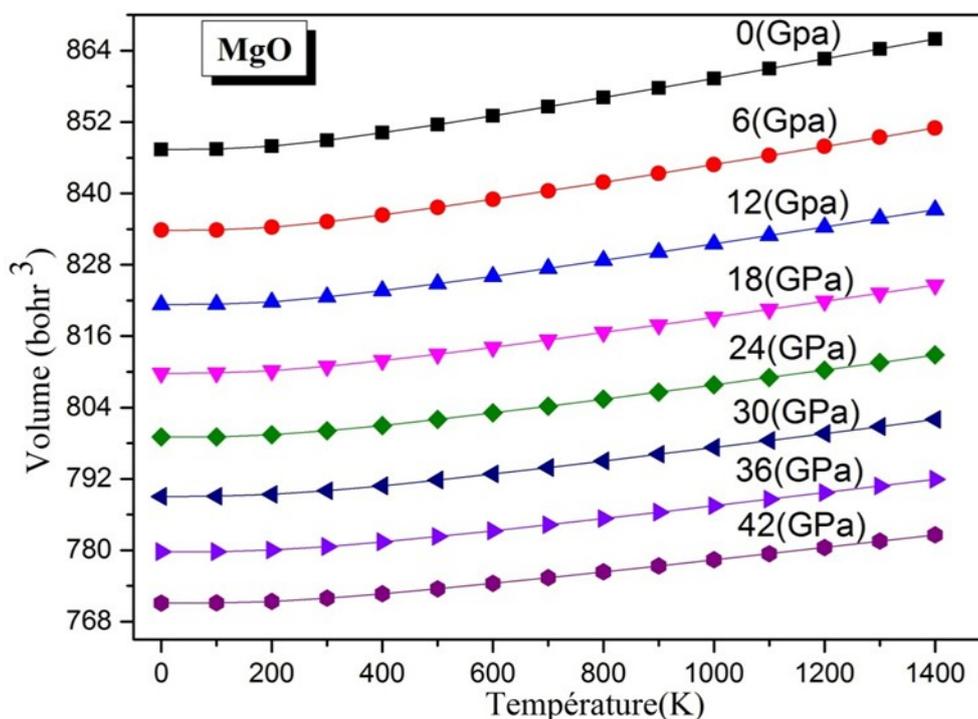


Figure.IV.9:Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions.

IV.6.2. Module de compressibilité (B_s)

Le module de compressibilité indique la force moyenne du couplage entre les atomes voisins. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions est représentée par le tracé de la **figure IV.10**. Nous voyons que le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée. Une forte corrélation entre la dureté et la valeur du module de compressibilité a été confirmée dans plusieurs études indiquant que ce module est lié à la rigidité du réseau et que les composé de MgO toujours un module de compressibilité élevé et ne se déforme. La décroissance du module de compressibilité avec l'augmentation de la température s'explique par l'accroissement du volume de la maille élémentaire, la compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. D'un autre côté, il peut être remarqué une diminution du taux de décroissance du module de compressibilité en fonction de la température quand la pression augmente, cela signifie que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température. A la température ambiante et pour une pression nul (300K et 0GPa), la valeur de B_s est comme suit 358 GPa.

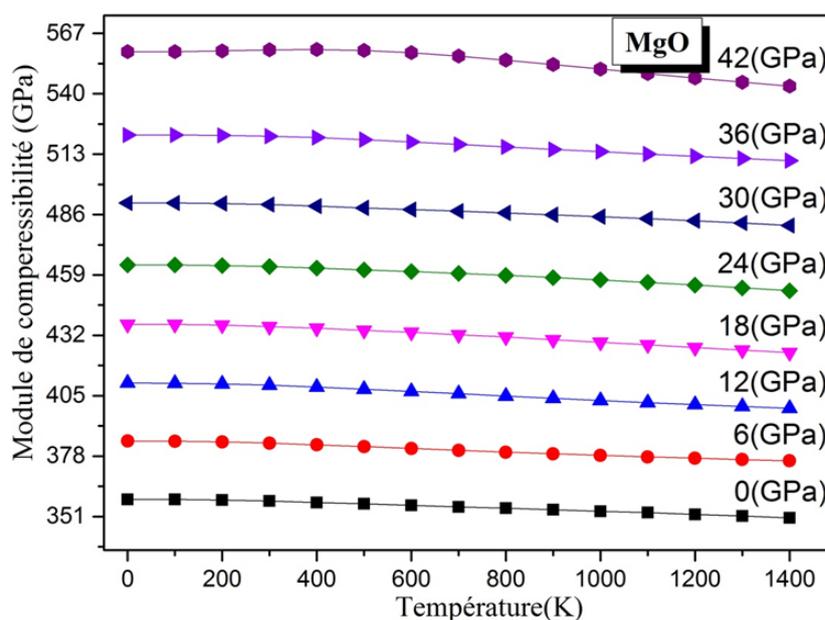


Figure.IV.10:Variation du module de compressibilité (B_s) en fonction de la température à différentes pressions.

IV.6.3.Température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion. L'évolution de la température de Debye θ_D (K) en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 42GPa est représentée par la **figure IV.11**. A 0 Gpaet 300K, la valeur obtenue de θ_D (K) est 800K. La **figure IV.11** montre la variation de la température de Debye par rapport à la température à différentes pressions. Il peut être remarqué clairement que la température de Debye est presque constante au départ pour les différentes valeurs de pression, et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température à partir de $T > 250$ K, mais quand la pression change vers le haut, nous avons noté que le la température de Debye augmente. La température de Debye décroît plus rapidement en température à basse pression qu'à haute pression, signifiant que l'effet de la température sur θ_D (K) n'est pas aussi important que la pression .La température de Debye étant élevées, notre composé MgO est un composé solide, et on peut le utilisé dans divers domaine de l'industrie sous haut pression et haut température.

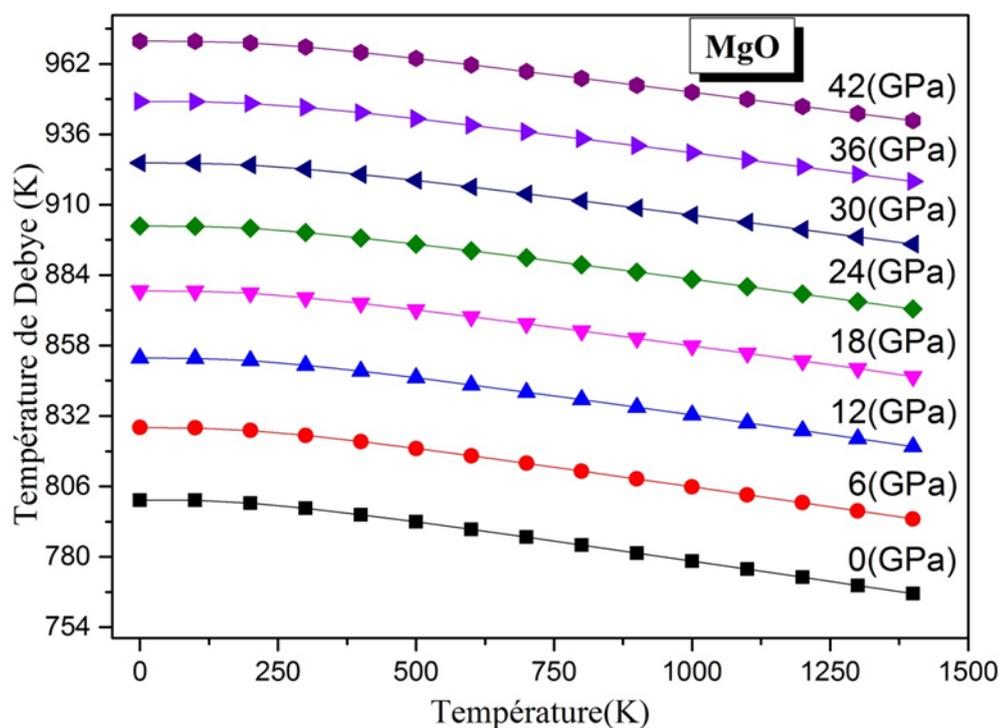


Figure.IV.11:Variation de la température de debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions.

IV.6.4.Capacité spécifique à volume constante (C_v)

La capacité calorifique C_v caractérise l'aptitude d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. L'évolution du C_v en fonction de la température à différentes pressions est représentée par la **figure IV.12**. A 0 GPa et (300K), la capacité calorifique à volume constant est $180 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A haute température, la capacité calorifique à volume constant augmente lentement et tend vers la limite de Dulong-Petit, ce qui est commun pour tous les solides, Sa valeur approchée est de $240 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et l'effet de la température sur le C_v est plus important que celui de la pression. les résultats obtenus pour le C_v prouvent que nos composé sont de très bons matériaux pour le stockage de la chaleur.

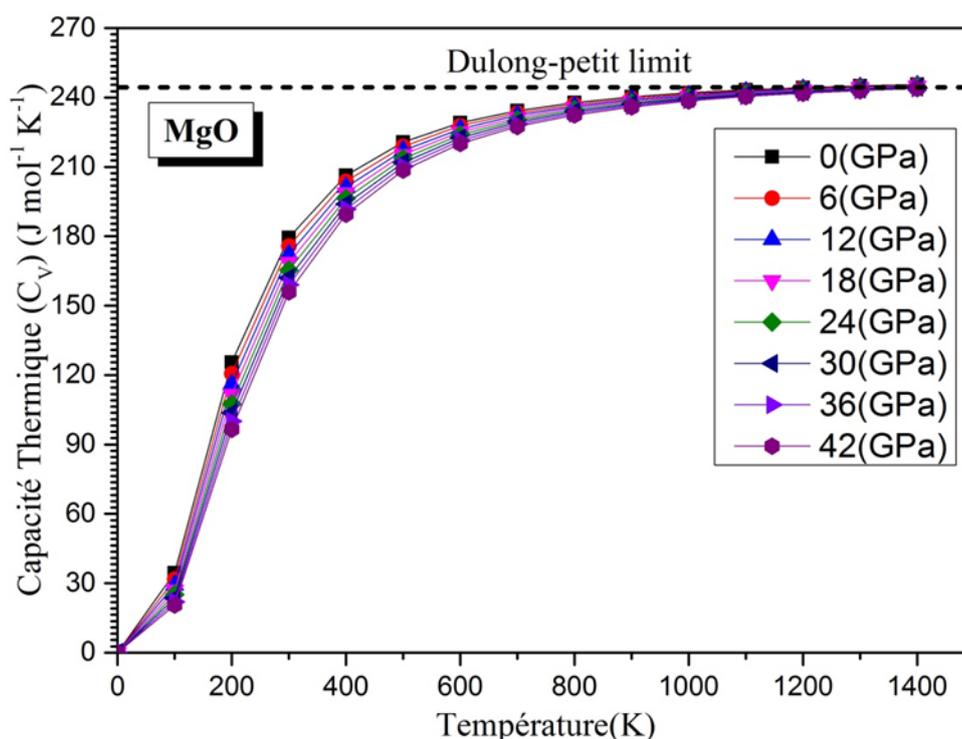


Figure.IV.12: Variation de capacité thermique a volume constant (C_v) en fonction de la température à différentes pressions.

IV.6.5.L'entropie (S)

L'entropie est une propriété physique notée S, elle est liée aux notions d'ordre et de désordre. Compte tenu de sa spécificité thermodynamique, l'entropie fournit également des informations utiles pour spécifier l'état physique exact d'un système.

La variation de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions comme illustré sur la **Figure.IV.13** On remarque clairement qu'à pressions fixes P, l'entropie S augmente de façon monotone avec la température T. par contre, elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300 K) et pression nulle (0 GPa), la valeur de S pour notre composé est 130 J/mol K. Pour des températures dépassant les 600K les valeurs d'entropies augmentent progressivement, ce changement d'entropie est dû à l'augmentation du mouvement vibrationnel des atomes avec la température conduisant à l'augmentation de l'énergie interne du système, Les recherches actuelles ont démontré que l'entropie du réseau se comporte avec une forte pression et une dépendance à la température, Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que notre composé MgO est hautement ordonné.

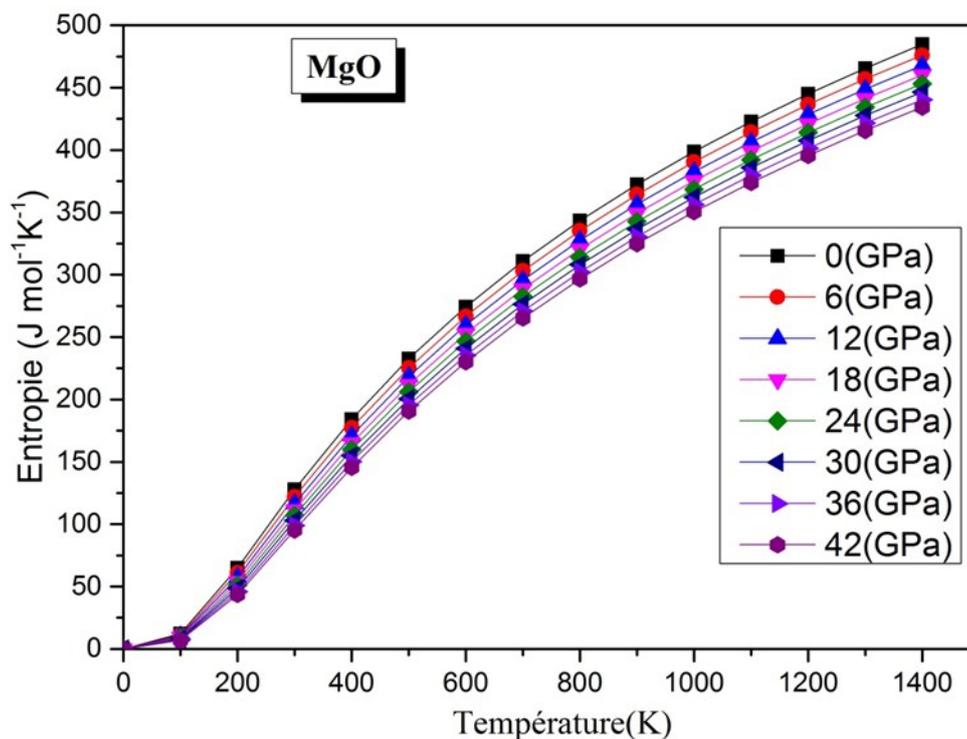


Figure.IV.13:Variation de l'entropie (S) dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA et LDA comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques et thermoélectriques de MgO, les résultats obtenus durant ce travail sont résumés comme-suit :

Tout d'abord, nous avons fait une optimisation de l'énergie minimale en fonction de volume de la cellule élémentaire de MgO, en utilisant la GGA et LDA. Nos résultats obtenus tel que : le paramètre de maille optimisés, bulkmodulus et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales existants.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques dans lequel nous avons calculé la structure de bande. Nos résultats montrent que le MgO possède un caractère de semi-conducteur à bande interdite large (gap) directe égale 3.69 eV situé à la direction de $L-L$.

Finalement, nous avons présenté une étude sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur le MgO. Les résultats obtenus concernant la température de Debye, module de compressibilité, la capacité thermique à volume constant et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés. Également, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques de la MgO telles que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et le facteur de mérite. Vu des bons résultats thermoélectrique obtenu, le composé MgO présente une efficacité dans le domaine thermoélectrique.

Pour les perspectives de ce travail, on peut envisager d'employer un autre code pour étudier les phonons de MgO.

Références bibliographiques

- ^[1]M. Springborg. « *Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids* » édité par Wiley (New York, 2000).
- ^[2]E. Schrödinger, « *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules* », Phys. Rev., vol. 28, 1926, p. 1049-1070
- ^[3] A. R. Leach, « *Molecular Modelling - Principles and Applications* ». Addison Wesley Longman Limited, (1996). [3] I. N. Levine. « *Quantum Chemistry* ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- ^[4]I. N. Levine. « *Quantum Chemistry* ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- ^[5]A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications. New York, (1996).
- ^[6]M. Born and J.R. Oppenheimer. Ann. Phys. **87**, 57 (1927).
- ^[7]R.G.Parr, *the quantum theory of molecular electronic structure*, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- ^[8] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction*, Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- ^[9] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- ^[10] J. C. Slater. J. C. Phys. Rev. B, 36 : 57, (1930).
- ^[11] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- ^[12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- ^[13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A. **140**, 1133 (1965).
- ^[14] 38 Richard L. Martin, op. cit. , p.479
- ^[15] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- ^[16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, “Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids,” Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996.
- ^[17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 4978(1993).
- ^[18] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40, 1997 (1989).
- ^[19] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- ^[20] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
-

- [21] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [22] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin. "Solid State Physics", (Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A, 1976).
- [23] D. J. Singh, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method", (Kluwer Academic, 1994).
- [24] C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [25] K. Benguerine, "Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du ZnMnS et ZnMnSe », thèse de doctorat, Université Djillali-Liabes de Sidi-Belabbes, 2008.
- [26] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F. **5**, 2041 (1975).
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, **12**, 3060 (1975)
- [28] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).
- [30] Matériaux « LIVRE » (Tomes 1 et 2) , Michael F. Ashby, Davis R.H. Jones, Dunod, 1991.
- [31] Traité Des Matériau x « LIVRE »- Tome 1, Introduction À La Science Des Matériaux Wilfried Kurz.
- [32] C.E. Housecroft et A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry: solutions manual*, Prentice Hall, 2008, 3^e éd., 368 p, p. 305-306.
- [33] Site internet de la société chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr/>
- [34] O'NEIL, M.J., 2006- The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, pp: 983.
- [35] PATNAIK P ., 2003- Handbook of Inorganic Chemicals. New York, NY: McGraw-Hill, pages: 529.
- [36] HAYNES, W.M. (ed.), 2011- CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, FL: CRC Press Inc.
- [37] <https://spectrabase.com/compound/DqfArm81pzE#FEI1ooZhjYm>.
-

- [38] YILDIRIM M., AKARSU H., 2009 - Preparation of Magnesium Oxide (MgO) from Dolomite by Leach-Precipitation Pyrohydrolysis Process. *Physicochem.Probl. Mine. Process*, Vol. 44, pp: 257-272.
- [39] BELAY G., 2015- Magnesium Oxide Powder Manufacturing Industry Establishment. Executive Summary, Addis Ababa, Ethiopia.
- [40] John Wiley & Sons, Inc. 2004 - Online Posting. .
- [41] Kramer D; 2011 - Magnesium Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [42] MARTINAC V., LABOR M., 2006 - B₂O₃ and CaO in The Magnesium Oxide from Seawater. Original scientific article/Materiali in Tehnologije. pp: 1580-2949.
- [43] T. Hahn, ed., *International tables for cristallography*, 5th ed., Vol. A (Springer, 2005).
- [44] R.C. Whited, C.J. Flaten, W.C. Walker Excitonthermoreflectance of MgO and CaO Solid State Communications 13, 1903 (1973)
- [45] U. Schönberger, F. Aryasetiawan Bulk and surface electronic structures of MgO *Physical Review B* 52, 8788 (1995)
- [46] C. Li, A.J. Freeman Giant monolayer magnetization of Fe on MgO: a nearly ideal two-dimensional system *Physical Review B* 43, 780 (1991)
- [47] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, and S. Baroni, “First-Principles Determination of Elastic Anisotropy and Wave Velocities of MgO at Lower Mantle Conditions,” *Science* 286, 1705–1707 (1999).
- [48] R. M. Wentzcovitch, Z. Wu, and P. Carrier, “First Principles Quasiharmonic Thermoelasticity of Mantle Minerals,” *Rev. Mineral. Geochem.* 71, 99–128 (2011)
- [49] O'BRYAN (H. M.), SKINNER (H. W. B.), *Proc. Phys. Soc.*, 1940, A 176, 229.
- [50] ROESSLER (D. M.), WALKER (W. C.), *Phys. Rev.*, 1967, 159, 733
- [51] H. Memmott. *An Artist's Guide to the Use of Ceramic Oxides*. Deakin University Press, P.53, 1986.
- [52] Quananta, F Valentini, *Appl.Phys. Lett.* 70 2230 (1970).
-

^[53]SaeidMokhatab, William A. Poe, James G. Speight, handbook of natural gas transmission and processing, (2006).

^[54] ROJEY, Alexandre. Le gaz naturel, production traitement transport.27 Rue Ginoux – 75737 Paris cedex 15 : TECHNIP, 1994.430p. (L’Institut Français du Pétrole).

^[55]Chemistry of Petrochemical Processes.

^[56] Dr. A.H Younger, P .Eng, natural gas processing principles and technology, part 1,(2004).

^[57] Dr. BoyunGuo and Dr. AliGhalambor, natural gas engineering handbook, (2005).

^[58] Gas Process Suppliers Association. Engineering Data Book. Edition N°12, volume I et II.6526 east 60 th street Tulsa, Oklahoma 74145: Gas process Suppliers Association, 2004.821 p. (FPS version).

^[59] www.fremer.fr/exploitation/en_jeux/hydrates/index.htm/2004/16.04.2011/ à la découvertes des grandsfonds.

^[60] COULSON and RICHARDSON’S. Chemical Engineering, particles technologies and separation process. Fifth edition, volume 2.Butterworth Heinemann, 2002.1208p. ISBN 0-7506-4445-1.

^[61] TOTAL, GNL Article publié en 2011.

^[62] Christian DINCA, Thèse cycle de vie du gaz naturel. IFP 2014

^[63] Cathy Descamps 1er juin 2004, Thèse Doctorat Ecole de mines de Paris. Traitement de gaz.

^[64]Rojey Alexandre, DURAND Bernard, Le gaz naturel : Production, Traitement et transport.
