



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département : Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique des matériaux

Option : Physique des matériaux couche mince

Présenté par :
KHALI Meriem

THEME

Etude Ab initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques des pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}$)

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. GUIBADJ Abdenacer	Maître de Conférences A	Président
Mr. BOUCHENAFI Mohamed	Maître –assistant A	Examineur
Mr. MAABED Said	Maître –assistant A	Examineur
Mr. HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Encadreur

Année universitaire 2015/2016

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

*Mon père qui ma appris l'amour de la science et la
persévérance dans la vie.*

*Ma mère. La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de
mon cœur, ma vie et mon bonheur*

Mes chères frères : Fatiha, Saoura, Fatima Zohra, Imine, Khiara,

Mon très Cher frère : Moustafa

Mon meilleur et j'aime mon cœur amical a Fiancé :TOUMIAT

Chakib

A toute Mes amis (es)

Mes cousins et cousines.

A toute ma famille Khiali, petits et grands

Tous ceux qui me sont chers.

KHIALI Meriem

REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et La volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr. HALIT Mohamed** Pour l'orientation, la confiance.*

*Nous tenons aussi à remercier l'ensemble du jury. Nous adressons toute notre reconnaissance à **Mr. GUIBADJ Abdenacer**, Maitre de conférences A, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury du mémoire. Nous tenons à exprimer notre gratitude à **Mr.***

***BOUCHENAFI Mohamed** Maitre-assistant A et **Mr. MAABED Saïd** Maitre-assistant A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

Nous remercierons nos collègues et nos amies pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Aux enseignants et personnels de Département de sciences de la matière de Laghouat.

*Et on remercie à **TOUMIAT CHakib***

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

KHALI Meriem

Liste des symboles

$\hbar$: Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)	$\hat{V}_x(\vec{r})$: Potentiel d'échange
m_e : Masse de l'électron	$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Energie de XC, LDA par électron
e : Charge élémentaire	$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$: Energie de XC, GGA du système
$\hat{H}$: Hamiltonien total du cristal	$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})]$: Energie XC, GGA par électron
E : Energie totale propre du système	$\hat{V}_{eff}(\vec{r})$: Potentiel effectif
$\hat{T}_N$: Energie cinétique totale des noyaux	N_e : Nombre d'électrons, Nombre d'états mono-électroniques occupés
$\hat{T}_e$: Energie cinétique totale des électrons	$F[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn
$\hat{V}_{e-e}$: Energie d'interaction des électrons 2 par 2	$T_0[\rho(\vec{r})]$: l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant
$\hat{V}_{N-N}$: Energie d'interaction des noyaux 2 par 2	$\hat{T}_e(\vec{r})$: Opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction
$\hat{V}_{N-e}$: Energie d'interaction noyaux-électrons	δ_{ij} : représente le symbole de Kronecker.
Ψ : Fonction d'onde du système	σ : Contrainte
Ψ_n : Fonction d'onde nucléaire	$[C]$: Matrice des constantes élastique
Ψ_e : est la fonction d'onde électronique	$[S]$: Matrice des compliances élastiques
$\hat{h}_i$: Hamiltonien d'un électron i	B : Module de rigidité
$\hat{V}_i(\vec{r})$: Potentiel de Hartree pour le $i^{ème}$ électron	A : Facteur d'isotropie
$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$: Potentiel dû aux interactions noyaux- noyaux et celles des autres électrons-noyaux	G : Module de cisaillement
ε_i : Energie d'un électron i	G_V : Module de cisaillement de Voigt
Ψ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour le $i^{ème}$ électron	G_R : Module de cisaillement de Reuss
$\rho_i(\vec{r})$: Densité électronique	v_m : Vitesse moyenne de propagation
$\phi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \dots \dots \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e})$: Déterminant de Slater	v_l : Vitesse de propagation longitudinale
$\vec{\sigma}$: Spin électronique	v_t : Vitesse de propagation transversale
	θ_D : Température de Debye
	N_A : Nombre de l'Avogadro
	E_g : Gap d'énergie
	N_{kpt} : Nombre de points k
	ν : Coefficient de Poisson

Liste des symboles

$\vec{R}$: Déplacement	Y : Module de Young
$V_{XC}(\vec{r})$: Potentiel d'échange et corrélation (XC)	T : Température
$\hat{V}_H(\vec{r})$: Potentiel de Hartree	B: Module de rigidité
$\rho_0(\vec{r})$: Densité électronique de l'état fondamental	B ' : Dérivé du module de rigidité
	a: Constante de réseau
	E _{tot} : Energie totale

Liste des figures

Figure I.1: Structure pyrochlore	05
Figure I.2 : Evolution de la géométrie des sites cationiques avec la position des atomes d'oxygène en site 48f (u, 1/8,1/8).....	06
Figure I.3 : Structure cristallines de la phase pyrochlore $A_2B_2O_7$ de type cubique (1/8 de maille).....	07
Figure I.4 : Cations et anions présents dans les oxydes pyrochlores (2+,5+).Phases non-stœchiométrique possibles.*, substitution partielle seulement.....	08
Figure I. 5 : Structure de la phase pyrochlore (a) et fluorite (b). (a) Dans la phase pyrochlore le Cation.....	09
Figure I.6 : Structure bande de pyrochlore $La_2Zr_2O_7$. La ligne en pointillé est l'énergie de Fermi.....	10
Figure I.7 : Les composantes normales et tangentielles d'un tenseur des contraintes	12
Figure III .1 : La structure cristalline du pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ (1/8de cellule unitaire)...	39
Figure III .2: Convergence de l'énergie totale de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du nombre de point K (HF, LDA, GGA, B3LYP).....	41
Figure III.3 : Variation l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire de $La_2Zr_2O_7$	45
Figure III.4 : La structure des bandes de $La_2Zr_2O_7$ HF+LDA+GGA+B3LYP.....	47
Figure III.5 : Densité d'état(DOS) de $La_2Zr_2O_7$ par HF	48
Figure III.6 : Densité d'état(DOS) de $La_2Zr_2O_7$ par LDA.....	48
Figure III.7 : Densité d'état(DOS) de $La_2Zr_2O_7$ par GGA.....	49
Figure III.8 : Densité d'état(DOS) de $La_2Zr_2O_7$ par B3LYP.....	49

Liste des Tableaux

Tableau. I.1 : Paramètres structuraux des oxydes pyrochlores $A_2B_2O_6O'$ (Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ / Origine en $\bar{3}m$).....	06
Le tableau I.2 : donne le paramètre de maille ainsi que les positions atomiques pour chaque atome de l'oxyde de pyrochlore.....	09
Tableau III .1 : Les paramètres de maille, le groupe d'espace et les nombre atomiques ainsi que les fonctions de base pour chaque atome du $La_2Zr_2O_7$ dans la phase pyrochlore.....	38
Tableau III.2 : Les valeurs de convergence de $La_2Zr_2O_7$ par les approximations HF, LDA, GGA et B3LYP.....	42
Tableau III.3 : regroupe les résultats d'opération avant l'optimisation de composé $La_2Zr_2O_7$ utilisant les approximations (HF, LDA et GGA, B3LYP).....	43
Tableau III.4 : regroupe les résultats d'opération après d'optimisation de composé $La_2Zr_2O_7$ utilisant les approximations (HF, LDA et GGA, B3LYP).....	42
Tableau III.5 Paramètre structuraux pour composé $La_2Zr_2O_7$	46
Tableau III.6 : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour $La_2Zr_2O_7$	48
Tableau III.7 : contient les valeurs des C_{ij} en (GPa) du composé $La_2Zr_2O_7$ en HF, LDA, GGA, B3LYP.....	51
Tableau III.8 : Le facteur d'anisotropie (A), le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (ν) pour $La_2Zr_2O_7$ en GPa calculé par HF, LDA, GGA et B3LYP.....	52
Tableau III.9: L'anisotropie avec le facteur de zner.....	53
Tableau III.10 : Valeurs calculées de vitesses d'ondes (v_L, v_T et v_m en km/s) et la température de Debye (θ_D en (K)).....	54

Sommaire

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

Chapitre I Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

I.1-Introduction	04
I.2- Description de la structure des oxydes pyrochlores	05
I.3- Les phases de l'oxyde de pyrochlore	06
I.4- Domaines de stabilité des oxydes pyrochlores	07
I.5-Structure du composé $La_2Zr_2O_7$	08
I.6-Structures électroniques du composé $La_2Zr_2O_7$	09
I.7- Propriétés élastiques	11
I.7.1-Introduction	11
I.7.2- Le tenseur de déformation	11
I.7.3-Le tenseur des contraintes	12
I.7.4-La loi de Hook	13
I.7.5- La matrice des compliances élastiques	14
I.7.6-Densité d'énergie élastique	15
I.8- Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins	15
I.8.1-Les conditions de stabilité mécanique	16
I.8.2- facteur d'anisotropie	16
I.9-La température de Debye	17
I.10-Vitesses moyenne, longitudinale et transversal	17
I.10-Conclusion.....	18
Références I.....	19

Chapitre II :La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1-Introduction.....	22
II.2- Problème à N corps avec des approximations.....	22
II.2.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	22
II.2.2- Expression de l'Hamiltonien.....	22
II.2.2- Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.2.3- Approximation de Hartree.....	24
II.2.4- Approximation de Hartree-Fock (AHF).....	25
II.2.5- Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	26
II.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	26
II.3.1- Quelques définitions essentielles.....	27

Sommaire

II.3.1.1-La densité électronique.....	27
II.3.1.2-La fonctionnelle.....	27
II.3.2-Le Modèle de Thomas Fermi.....	28
II.4.1- les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
II.4.2- Méthode de Kohn et Sham.....	29
II.3.5- Les grandes familles des fonctionnelles d'échange corrélation	31
a)- Approximation de la densité locale (LDA).....	31
b)-Approximation de la densité locale(LDSA).....	32
c)- Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
II.8- Conclusion.....	33
References II.....	34

Chapitre III Résultats et discussions

III.1- Introduction.....	37
III.2- Le code CRYSTAL.....	37
III.3- les paramètres d'entrée.....	38
III.4. structurales cristalline du composé $La_2Zr_2O_7$	39
III.4.2- convergence de E et NK-point.....	39
III.4.3- Optimisation de la géométrie.....	42
III.4.4- Equations d'état.....	43
III.5- Les propriétés électroniques du composé $La_2Zr_2O_7$	46
III.5.1- Structure de bandes.....	46
III.5.2- La densité d'états électronique.....	48
III.6- Les propriétés élastiques.....	50
III.6.1- Introduction.....	50
III.6.2- Les constantes élastiques.....	50
III.6.3- Les modules d'élasticité.....	51
III.6.4- Température de Deby.....	52
III.7- Conclusion.....	53
Références III.....	54
Conclusion générale.....	56
ANNEXE	

Introduction

Générale

Introduction Générale

Les oxydes ternaires $A_2B_2O_7$ de structure pyrochlore ont tout naturellement retenu notre attention. En effet, ces derniers ont déjà fait l'objet d'études et ont démontré leur aptitude aux réactions d'échange en milieu aqueux [1].

Plusieurs méthodes de calcul ont été mises au point au cours de ces dernières décennies, en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi que leur propriétés physiques. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer les expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Nous avons utilisé le code CRYSTAL. Ce programme permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), élastiques (les constantes élastiques...) du composé $La_2Zr_2O_7$.

Le manuscrit est organisé comme suit :

Le premier chapitre est départagé en deux grandes parties. La première partie donne quelques généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores $La_2Zr_2O_7$ et leurs applications alors que la deuxième partie est entièrement consacrée aux notions et lois de base des propriétés élastiques des solides cristallins.

Dans le deuxième chapitre, nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode Hartree Fock (HF) basées sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs. Nous présentons, donc, nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé $La_2Zr_2O_7$ dans la phase pyrochlore et nous comparons nos résultats avec ceux d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Référence

[1] : **Guillaume CRINERE**, Nouvelles phases pyrochlores lacunaires obtenues par des intercalations en milieu réducteur et/ou par réaction d'échange en milieu sel fondu, Université Bordeaux I, (2002).

Chapitre I

Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

I.1-Introduction

Les pyrochlores sont une famille iso structurale d'oxydes de formule générale $A_2B_2O_7$ où A et B sont des cations métalliques qui peuvent être respectivement trivalents et tétravalents ou divalents et pentavalents. La structure cristallographique des pyrochlores découle de la structure fluorine par une mise en ordre des cations et des atomes d'oxygène (voir figure I. 1) Ces matériaux présentent un intérêt fondamental et technologique. [1]

D'un point de vue fondamental, les composés pyrochlores dépassent de loin le cadre des conducteurs déposés. En effet, la diversité des composés chimiques (plus de 400 composés pyrochlores connus est couplée avec une grande variété de propriétés physiques et chimiques comme la piézoélectricité, le ferromagnétisme, la magnétostriction géante, la luminescence, la catalyse. Il n'existe actuellement aucune description unique qui explique la structure et les caractéristiques des composés. [2]

Du point de vue technologique, les pyrochlores, suscitent un intérêt particulier :

- La diversité des propriétés de transport des oxydes de métaux de transition continue de susciter une activité importante en particulier, l'amélioration des performances en matière de conduction ionique et la compréhension des mécanismes qu'elle met en jeu sont encore aujourd'hui à l'étude.
- Certains matériaux de structure pyrochlore présentent une conductivité de l'oxygène qui pourrait permettre leur utilisation dans les piles à combustibles à électrolyte solide.
- Ils présentent des comportements variés sous irradiation selon la formule chimique de l'oxyde considéré. En particulier le titanate et le zirconate sont envisagés aux Etats-Unis comme matrices cristallines de stockage. [3]
- Ils sont surtout résistants aux radiations

La recherche de nouvelles phases, notamment par des méthodes de préparation originales ,est aujourd'hui une des voies qui est envisagée pour améliorer significativement ces propriétés de transport ionique .Les propriétés de non- stœchiométrie de certains pyrochlores rendent leur structure très attractive. Elles se limitent souvent aux phases possédant un cation à paire libre. [4]

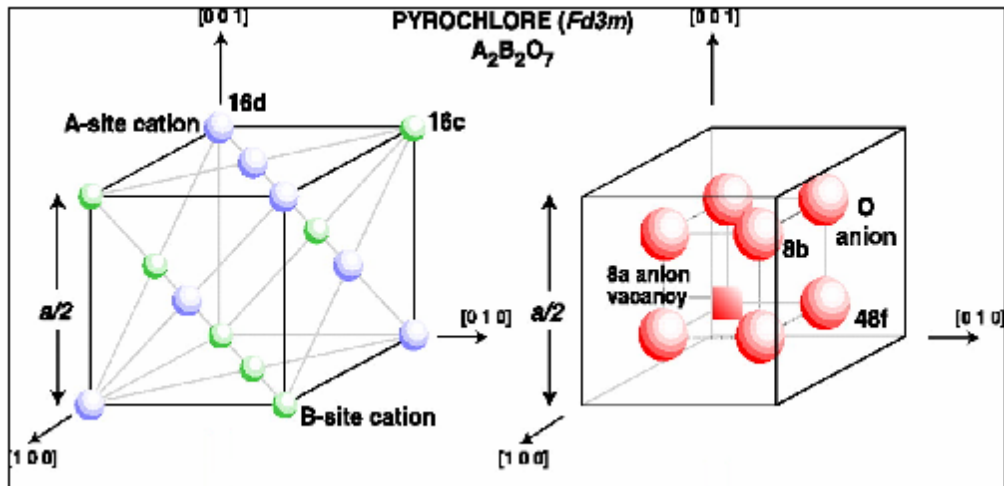


Figure. I.1 : Structure pyrochlore.

I.2 Description de la structure des oxydes pyrochlores :

La méthode, souvent mentionnée dans la littérature [5], permet de décrire la structure des oxydes pyrochlores. Nous nous proposons ici de la rappeler rapidement.

Si l'on retire, de manière ordonnée, deux oxygènes à la moitié des cubes de coordination des cations selon leur diagonale dans une maille de type fluorine et que l'on place dans celle-ci deux cations A et B de coordinences huit et six respectivement (figure I.2.a), on obtient alors comme l'on montré longo et al [6]. moyennant une relaxation du sous réseau oxygène, une maille de type pyrochlore

(Figure I.2.b). Les cations A et B forment ainsi un réseau cubique à faces centrées qui résulte de l'empilement selon l'axe c de couches contenant des rangées alternées de A et B orientées selon $[110]$ et $[\bar{1} 1 0]$ d'une couche à l'autre et dans lequel on recense deux types de sites tétraédriques anioniques.

La formulation, généralement employée pour les oxydes pyrochlore, est donc $A_2B_2O_6O'$, où O et O' correspondent respectivement aux atomes d'oxygène entourés de quatre cations A et B (site T_{AB}) et de quatre cations A. Les lacunes créées dans le sous-réseau oxygéné de la structure fluorine sont situées dans les sites tétraédriques constitués de quatre cations B et induisent le rapprochement des atomes d'oxygène des sites T_{AB} voisins, de manière à compenser la répulsion électrostatique entre les cations B [4].

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

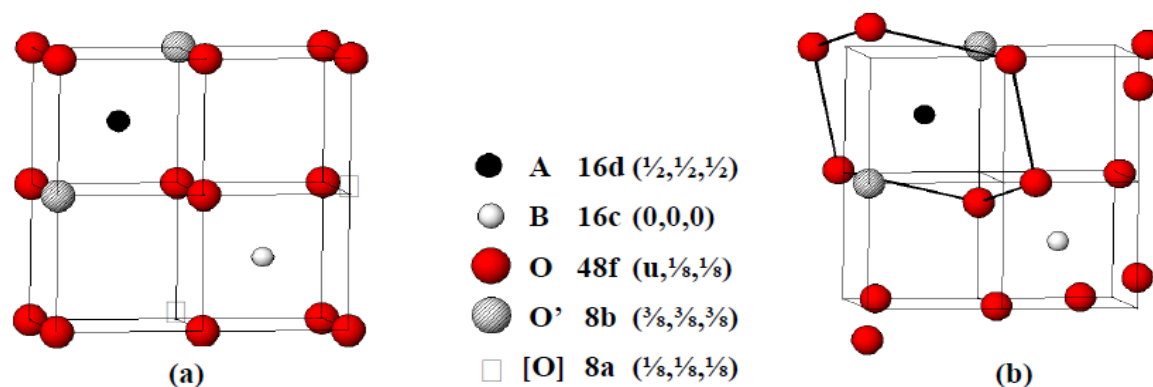


Figure I.2 : Evolution de la géométrie des sites cationiques avec la position des atomes d'oxygène en site 48f ($u, 1/8, 1/8$). [4]

L'organisation des sites cationiques et anioniques fait ainsi apparaître un plan de glissement d.

Le groupe d'espace est alors $Fd\bar{3}m$ (N°227 des tables internationales). Dans un souci de compatibilité avec la littérature traitant de pyrochlores homologues, nous avons choisi l'origine en $\bar{3}m$. Les positions atomiques sont reportées dans le **tableau I.1**. Le nombre u décrit l'amplitude de relaxation des atomes d'oxygène en site 48f vers les lacunes en 8a. Il est égal à 0.375 pour une structure non relaxée dans laquelle le cube de coordination de A est formé par six oxygènes 48f et deux oxygènes 8b alors que B est au centre d'un antiprisme trigonal comprimé suivant l'axe ternaire formé par six oxygènes 48f.

Tableau. I.1 : Paramètres structuraux des oxydes pyrochlores $A_2B_2O_6O'$ (Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ / Origine en $\bar{3}m$). [4]

Atome	Site	Symétrie	Coordonnées
A	16d	$\bar{3}m (D_{3d})$	$(1/2, 1/2, 1/2)$
B	16c	$\bar{3}m (D_{3d})$	$(0, 0, 0)$
O	48f	$2mm (C_{2v})$	$(u, 1/8, 1/8)$
O'	48b	$4\bar{3}m (T_d)$	$(3/8, 3/8, 3/8)$

I.3. Les phases de l'oxyde de pyrochlore :

La structure isométrique $A_2B_2O_7$ des pyrochlores permet d'accueillir une grande variété de combinaisons de cations métalliques sur les sites cationiques A et B, dont les valences les plus communes sont :

- 3+ et 4+ de formule $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

- 2+ et 5+ de formule $A_2^{+2}B_2^{+5}O_7$

La composition $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$ présente un intérêt nucléaire grâce à sa capacité à incorporer des lanthanides trivalents sur le site A et des actinides tri- et tétravalents, sur les sites A et B, respectivement [1].

La phase cristalline reconnue dans les pyrochlores de formule générique $A_2B_2O_7$ en utilisant des oxydes. Dans cette formule, A est un cation métallique trivalent, typiquement un lanthanide ($La^{+3}, Sm^{+3}, Gd^{+3}, Nd^{+3}, etc.$) et B un cation métallique tétravalent ($Nb^{+4}, Ta^{+4}, Ti^{+4}, Zr^{+4}, etc.$). Les cations s'empilent selon un système cubique à faces centrées dans lequel les atomes A occupent les sites (1/2, 1/2, 1/2) et B occupent les sommets de la maille. Il existe deux sites pour les oxygène : les sites O localisés en (3/8, 3/8, 3/8), et O localisés en (x, 1/8, 1/8). En plus de cela, un site interstitiel est positionné en (1/8, 1/8, 1/8). Les sites O2 adoptent des positions d'équilibre selon le paramètre x qui a une valeur comprise entre 0.3125° et 0.375A°, ce qui modifie localement la coordinence des atomes A et B [7].

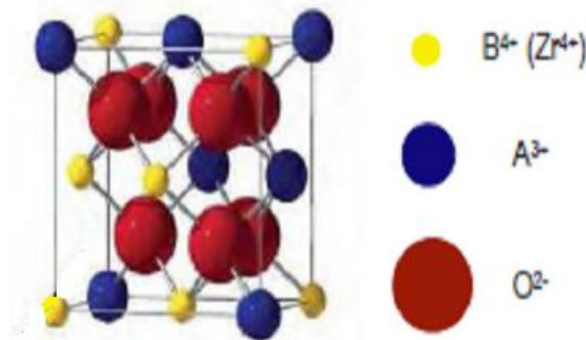


Figure I.3. Structure cristallines de la phase pyrochlore $A_2B_2O_7$ de type cubique. (1/8 de maille).

I.4. Domaines de stabilité des oxydes pyrochlores :

La relaxation des atomes d'oxygène 48f se traduit par une diminution du paramètre u, une dilatation de l'antiprisme suivant l'axe ternaire et une compression perpendiculairement à cet axe ainsi que par un éloignement des 6 atomes d'oxygène 48f par rapport à l'atome A dont le polyèdre de coordination est désormais un scalénoèdre comprimé suivant un des axes ternaires. La limite inférieure, $u=0.3125$, accessible lorsque les tailles des cations A et B sont différentes, correspond à une coordination octaédrique parfaite de B.

Panetier [8] a montré que, pour les phases $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$, l'énergie électrostatique du réseau pyrochlore devient inférieure à celle du réseau fluorine lacunaire lorsque u atteint la valeur 0.358. En pratique [9], les valeurs du paramètre de relaxation u, intimement liées au rapport entre les rayons ioniques des cations ($R=r(A^{+3}[VIII])/r(B^{+4}[VI])$) [7], ont pour limite supérieure le centre du segment [0.3125-

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

0.375]. Du fait de la diversité des cations A^{3+} et B^{4+} présentant des tailles compatibles avec la structure pyrochlore, la variété (3+,4+) dont le domaine de stabilité est gouverné en première approximation par le rapport R, compris entre 1.46 et 1.80 dans les synthèses sous pression ordinaire et pouvant atteindre 2.30 sous plus haute pression, apparaît ainsi très largement majoritaire dans la littérature [4].

Il apparaît que la variété (2+,5+) est bien plus restreinte que la variété (3+,4+), du fait du plus petit nombre de cations possédant les tailles adéquates. Bien qu'il soit difficile de déterminer de manière précise l'encadrement du rapport R, celui-ci est compris approximativement entre 1.4 et 2.2.

Le caractère covalent, le pouvoir polarisant et l'électronégativité des ions dans la variété (2+,5+) donnent lieu à des propriétés physico-chimiques fort différentes de celles observées dans la variété (3+,4+). Ils sont ainsi à l'origine d'une forte tendance à la non-stœchiométrie. De plus, les pyrochlores $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ présentent les taux de relaxation les plus importants [10] et de ce fait, la description à partir d'une maille fluorine n'est plus vraiment pertinente.

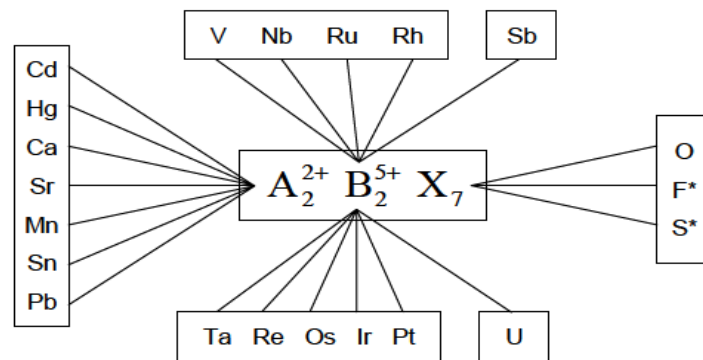


Figure I.4 : cations et anions présents dans les oxydes pyrochlores (2+,5+). Phases non-stœchiométriques possibles. *, substitution partielle seulement [5]

I.5. Structure du composé $La_2Zr_2O_7$.

La détermination structurale de $La_2Zr_2O_7$ a été réalisée par diffraction de rayons X puis par interprétation des images exécutées par diffraction d'électrons dans un microscope électronique à transmission. Les deux phases que peut présenter $La_2Zr_2O_7$ sont la fluorite ou la pyrochlore [11]

La structure pyrochlore « ordonnée » (de type $A_2B_2O_7$ -groupe d'espace : $Fd3m$) est dérivée de la structure fluorite « désordonnée » (de type Ca_2F - groupe d'espace : $Fm3m$) avec un huitième des anions absents, les autres cations étant ordonnés sur les deux sites de cations [2].

Les deux types de maille de la structure $La_2Zr_2O_7$ fluorite et pyrochlore sont représentés dans les figures I.4(a) et (b).

Dans la phase pyrochlore, le cation La^{+3} a une coordinance de 8 et est localisé dans un polyèdre cubique ; le cation Zr^{+4} a une coordinance de 6 et est localisé dans un octaèdre déformé. L'oxygène

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

48 f est coordonné avec 2 Cations Zr^{+4} et deux cations La^{+3} , tandis que l'oxygéné 8b est dans une coordination tétraédrique uniquement avec des ions La^{+3} . Un site interstitiel 8a inoccupé est entouré par quatre ions Zr^{+4} et les lacunes sont ordonnées (fig. I.4(a)).

Dans la phase fluorite, le désordonnement des cations et anions provoque la transformation de la pyrochlore ordonne vers la phase fluorite (fig. I.4(b)) [2].

Le tableau I.2 : donne le paramètre de maille ainsi que les positions atomiques pour chaque atome de l'oxyde de pyrochlore.

	La	Zr	O	O'
Site	16d	16c	48f	48b
Position	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.375, 0.375, 0.375)	(0.333, 0.125, 0.125)
Paramètre de $La_2Zr_2O_7$ (Å)	10.805			

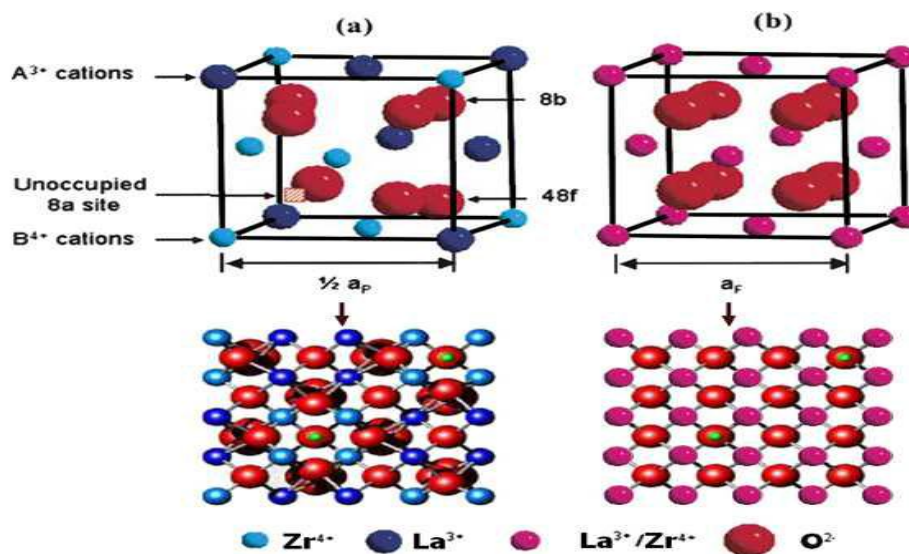


Figure I. 5 : Structure de la phase pyrochlore (a) et fluorite (b). (a) Dans la phase pyrochlore le Cation [2].

I.6.Structures électroniques du composé $La_2Zr_2O_7$

Les oxydes de métaux des terres rares ont des structures électronique et des propriétés magnétiques très compliqué, parce que l'orbitale f peut participer à une liaison chimique.

En comparaison avec l'orbitale 5f, les orbitales 4f sont relativement contracté et montrer des fonctionnalités très localisées. Dans de nombreux composés avec des métaux des terres rares, les orbitales 4f ne participent pas directement à la liaison chimique, mais les hybridations orbitales entre les différents atomes peuvent changer la population de charge et aussi l'état de valence. En outre,

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

l'orbital 4f ont un grand nombre d'électrons non appariés, qui se traduisent par de grands moments magnétiques de spin.

La courbe de dispersion de bande électronique, à la fois pour la valence et de bande de conduction du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, est lisse et plate (dans Figure I.6), Ce qui implique la liaison ionique forte de cette structure cristalline. Le niveau de Fermi ne monte pas exactement sur la partie supérieure de la bande de valence. Dans le calcul LDA, Ce composé est un isolant avec un gap relativement important entre 4 et 5eV. Ce gap est un gap direct au point K $\Gamma(000)$ [12].

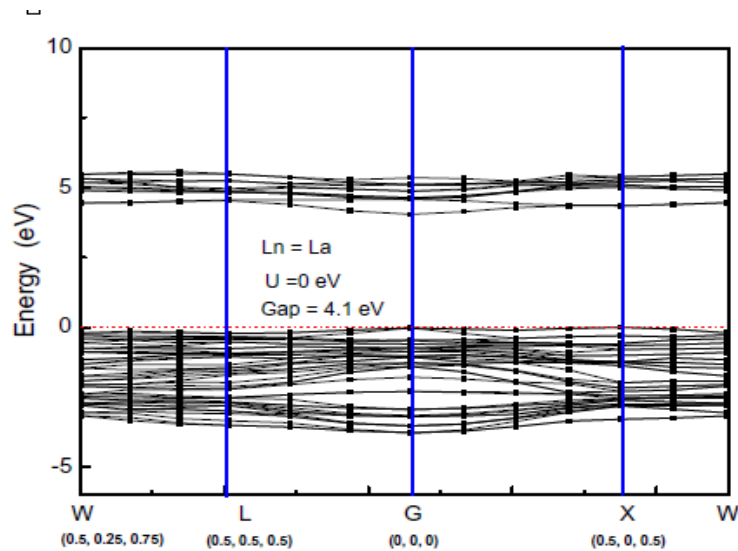


Figure I.6 : Structure bande de pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. La ligne en pointillé est l'énergie de Fermi.

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

I.7. Propriétés élastiques :

I.7.1.Introduction :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [13].

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. On peut exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hook. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques [13].

I.7.2. Le tenseur de déformation

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [14]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet.

Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante [15] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad (I.1)$$

Les $(X_1 = X, X_2 = Y, X_3 = Z)$ représentent la déformation et les $(u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w)$ représentent l'énergie de la déformation.

Le tenseur des déformations, est un tenseur symétrique d'ordre 2 servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes. Les composantes sont notées ε_{ij} avec :

- Les termes diagonaux ε_{ii} sont les allongements relatifs dans la direction i (selon l'axe x_i).
- Les autres termes ε_{ij} ($i \neq j$) sont les demi-variations de l'angle droit (en supposant un petit volume de matière cubique avant déformation).

Donc le tenseur de déformation s'écrit comme suit [15] :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (I.2)$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation et expriment un changement de longueur dans les directions x , y ou z alors que les déformations notées ε_{XY} , ε_{XZ} , ε_{YZ} représentent les variations d'angles entre les axes O_X , O_Y , O_Z . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension [16].

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

L'allongement relatif $\frac{\delta l}{l}$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par le calcul ci-dessous [19]:

$$\frac{\delta l}{l(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (I.3)$$

I.7.3. Le tenseur des contraintes :

La contrainte est la force exercée sur une unité de surface. On considère un élément de volume parallélépipédique (**figure I.1**). Les composantes de contraintes σ_{ij} sont représentées. Dans cette notation, l'indice (i) correspond à la direction de la force et (j) correspond à la normale au plan sur lequel s'applique la force. Les neuf composantes σ_{ij} constituent un tenseur de contraintes d'ordre deux [16] :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (I.4)$$

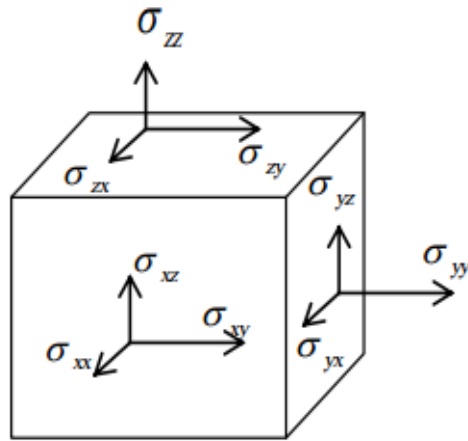


Figure I.7 : Les composantes normales et tangentielle d'un tenseur des contraintes [16].

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette aux différentes faces du cube (Figure I.1).

Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface.

Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [16].

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

I.7.4. La loi de Hook :

R. Hook [17] a été le premier à étudier expérimentalement la loi principale du comportement des matériaux dans le domaine élastique. Pour un corps isotrope dont les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée. Cela implique que le tenseur des déformations peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke) qui s'écrit de la forme suivante :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (I.5)$$

Où :

$$i, j, k, l = 1 \text{ à } 3$$

Les symétries des tenseurs de contrainte et de déformation font qu'on se ramène généralement à une matrice 6×6 (notation de Voigt [19]). Les S_{ijkl} devient, alors, S_{ij} par la transformation des indices :

Tenseur	11	22	33	23	32	13	31	12	21
matrice	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Les indices $ijkl$ sont contractés en (ij) (kl) par la transformation

$$1 \rightarrow (xx), 2 \rightarrow (yy), 3 \rightarrow (zz), 4 \rightarrow (yz), 5 \rightarrow (zx), 6 \rightarrow (xy)$$

Le tenseur des contraintes devient alors :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (I.6)$$

En notation contractée de Voigt, la relation entre déformation et contrainte s'écrit :

$$\epsilon_j = \sum_i S_{ij} \sigma_i \quad (I.7)$$

$$\text{Où} \quad i, j = 1 \text{ à } 6$$

Les constantes S_{ij} [$i, j = 1 \text{ à } 6$] sont appelées constantes de compliances élastiques, et inversement, chaque composante des contraintes est liée linéairement à toutes les composantes du tenseur de déformation par la relation [18] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad \text{Où} \quad i, j, k, l = 1 \text{ à } 3 \quad (I.8)$$

En notation contractée de Voigt, la relation entre la contrainte et déformation s'écrit :

$$\sigma_j = \sum_i C_{ij} \epsilon_i \quad \text{Où} \quad i, j = 1 \text{ à } 6 \quad (I.9)$$

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

Les C_{ij} [$i, j = 1 \text{ à } 6$] sont les modules élastiques (souvent appelés constantes élastiques)

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{I.10})$$

Le nombre totale de constante élastiques est 36. Ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal. Si le cristal possède une symétrie triclinique, par exemple, le nombre total de constant élastique est égal à 21.

Pour un cristal cubique, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls : **C₁₁**, **C₁₂** et **C₄₄**. La matrice [C] s'écrit dans ce cas [20] :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.11})$$

I.7.5-La matrice descompliances élastiques :

La matrice des compliances élastiques [S] qui a la même forme de [C], est reliée réciproquement à la matrice [C] par la relation de Hooke. Pour un système cubique, elle s'écrit de la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Les équations explicites de S_{ij} en fonctions des termes C_{ij} sont données par :

$$S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / [(C_{11} - C_{12}) - (C_{11} + 2C_{12})] \quad (\text{I.13})$$

$$S_{12} = (-C_{11}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] = \left[-\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \right] S_{11} \quad (\text{I.14})$$

$$S_{44} = 1/C_{44} \quad (\text{II.15})$$

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

Le but de calcul des compliances élastiques S_{ij} est de les utiliser ensuite pour le calcul de certains paramètres mécaniques, tels que le module de Young Y et le coefficient de Poisson [15].

I.7.6-Densité d'énergie élastique :

La densité d'énergie élastique U est une fonction quadratique des déformations dans les cas où la loi de Hooke s'applique. Nous pouvons donc écrire [18] :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C'_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (I.16)$$

En notation de Voigt, la densité d'énergie a comme expression ;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C'_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (I.17)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} C'_{ij} e_i e_j \quad (I.18)$$

Où les C_{ij} sont des combinaisons linéaires des C'_{ij} .

On obtient des composantes de la contrainte en dérivant U par rapport à la composante de déformation correspondante. Ce résultat découle de la définition de l'énergie potentielle.

Dans le cas des cristaux cubiques, la densité d'énergie élastique s'écrit [18] :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{yz}^2 + e_{yz}^2) + \frac{1}{2} C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \quad (I.19)$$

I.8. Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins, on utilise souvent deux approches celle de Voigt et celle de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les C_{ij} dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en faisant intervenir les compliances.

Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [21] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss étant la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (I.20)$$

Les modules de rigidité B et de cisaillement G pour un solide cristallin, est donnée par [22] :

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ B = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \quad (I.21)$$

Pour la symétrie cubique, le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes [18] :

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

$$\begin{cases} G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \end{cases} \quad (I.22)$$

G_V : Module de cisaillement de Voigt

G_R : Module de cisaillement de Reuss

Ainsi le module de rigidité devient :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (I.23)$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} Y = \frac{9GB}{G+3B} \\ \nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B-\frac{2}{3}G)}{(B+\frac{1}{3}G)} \right] \end{cases} \quad (I.24)$$

I.8.1-Les conditions de stabilité mécanique :

Pour les composés, la stabilité mécanique traditionnelle conditionne des constantes élastiques.

Dans les cristaux cubiques, les conditions de stabilité sont comme suit [13] :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{12} < B_0 < C_{11} \end{cases} \quad (I.25)$$

I.8.2- Facteur d'anisotropie

Par définition le facteur d'anisotropie A , et les coefficients de Cauchy C_a , et de Born B_0 de la structure pyrochlore peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques C_{ij} .

Pour une symétrie cubique, les coefficients d'anisotropie, de Cauchy et de Born sont donnés par les expressions suivantes [15] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (I.26)$$

$$C_a = \frac{C_{12}}{C_{44}} \quad (I.27)$$

$$B_0 = \frac{(C_{11}+C_{12})^2}{[4C_{11}(C_{11}-C_{44})]} \quad (I.28)$$

Mais, D. H. Chung et al [23] ont défini un autre facteur d'anisotropie A^* . Ce facteur A^* est donné en fonction du facteur d'anisotropie usuel et qu'est défini comme suit :

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

$$A^* = \frac{3(Z-1)^2}{[3(Z-1)^2 + 25Z]} \quad (I.29)$$

Avec :

$$Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \text{ est appelé facteur d'anisotropie usuel de Zener [15].}$$

Pour un crystal élastiquement isotrope, généralement A^* est égale à zéro. Pour un Crystal anisotrope A^* est usuellement positif [24].

II.9-La température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique , la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro.

La température de Debye θ_D est donnée par l'expression suivante [25] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (I.30)$$

$\hbar = h/2\pi$ où h est la constante du Planck(J.s).

K : Constante du Boltzmann ($m^2.kg.m^2.kg.s^{-2}.k^{-1}$ Ou en $J.K^{-1}$)

N_A : Le nombre de l'Avogadro (mol^{-1})

n : Le nombre d'atomes par unité de volume.

M : La masse moléculaire par unité de volume (g/mol).

ρ : Est la densité volumique qui a comme expression :

$$\rho = \left(\frac{M}{V} \right)$$

Son unité est g/cm^3

I.10-Vitesses moyenne, longitudinale et transversale :

La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante [25] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (I.31)$$

Où v_l et v_t sont, respectivement, la vitesse longitudinale et transversale et elles sont données par les expressions suivantes :

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (\text{I.32})$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{I.32})$$

I.11-Conclusion :

Deux parties ont été étudiées dans ce chapitre. La première partie concerne les propriétés physiques du pyrochlore à savoir la structure de bande de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Une compréhension générale de la stabilité relative du pyrochlore et systèmes fluorite désordonnés en fonction de la composition atomique a été montrée [26].

La deuxième partie est consacrée aux propriétés élastiques du matériau. A cet effet, des formules et des expressions ont été données afin de comprendre ces propriétés élastiques [27]

Références I

- [1] : Sandra Moll, Effets d'irradiation dans des oxydes d'intérêt nucléaire : zircon cubique et pyrochlores, Docteur en sciences de l'université paris-SUD, ORSAY, N°d'ordre : 9687.
- [2] : Tristan Caroff, Développement de conducteurs à base d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -dsur des substrats flexibles par MOCVD, thèse docteur, Le 21 novembre 2008.
- [3]: K.B. Helean, S.V. Ushakov, C.E. Brown, A. Navrotsky, J. Lian, R.C. Ewing, J.M. Farmer, and L.A. Boatner, Formation enthalpies of rare earth titanate pyrochlores, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1858–1866.
- [4] : Guillaume CRINERE, Nouvelles phases pyrochlores lacunaires obtenues par des intercalations en milieu réducteur et/ou par réaction d'échange en milieu sel fondu, Université Bordeaux I, (2002).
- [5] : M.A.Subramanian, G.Aravamudan, G.V.SubbaRao, *Prog.Solid St.Chem*, 15(1983), 55.
- [6] : J.M.Longo, P.M.Raccah, J.B.Goodenough, *Mat.Res.Bull*, 4(1969), 191.
- [7]: B.C.Chakoumakos, *J.Solid State Chem*, 53(1984), 120.
- [8] : J.Pannetier, *J.Phys ,Chem.Solids*, 34(1973), 583.
- [9]: A.W.Sleight, *Inorg.Chem*, 7, 9(1968), 1704.
- [10]: F.Brisse, D.J.Steward, V.Seill, O.Knop, *can.J.Chem*, 50(1972), 3648.
- [11] : GUIBADJ Abdenacer, Réalisation de multicouches pour supraconducteurs a haute température critique par méthode chimique, université hadj lakhdar-Batna, (2009),
- [12]: J. Feng, B. Xiao , C.L. Wan, Z.X. Qu , Z.C. Huang , J.C. Chen , R. Zhou , W. Pan, Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore, *Acta Materialia* 59 (2011) 1742–1760
- [13] : Sassi AOUDI, Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [14]: C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, New York, 2005)
- [15] : DAOUD Salah, Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires III-V à base de bore (BN, BP, BAs et BSb), Université de Sétif 1, (2013).
- [16] : GATT Fayrouz , Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P, Université Med Khider Biskra, (2013-2014).
- [17] : Daniel Royer, Ondes élastiques dans les solides. Masson (1996).
- [18] : DAOUD Khadidja, Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques, Université Ferhat Abbas-Setif, (2012).

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des pyrochlores

- [19] : W. Voight, *Lehrbuch Der Kristallphysik*(Johnson Reprint Corp, 1928).
- [20] : BENHAMIDA Mohamed, Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions, Université de Sétif 1, (2014).
- [22]:K.B.Panda and K.S.R.Chandran, *Acta Mater* 54, 1641(2006).
- [21]:R.Hill,*Proc.Phy.Soc.London* 65,350(1952).
- [23]: D. H. Chung and W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 38, 2010 (1967).
- [24]: L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, and Y. X. Dong, *Chinese. Phys. B.* 19(7), 076201 (2010).
- [25] : MEZIANI Amel, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$, Université Badji Mokhtar-Annaba (2012).
- [26]: Antony R. Cleave, Atomic Scale Simulations for Waste Form Applications, University of London, (2006)
- [27] : CHIH Tayeb, Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V : phases stables et métastables. Université Ferhat Abbas-Sétif

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de densité

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1-Introduction

La DFT (densité fonctionnelle théorie) et Hartree Fock implantées dans ces codes sont imposées comme meilleures méthodes pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges [1].

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et élastique. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock. Ensuite, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité. [2].

II.2- Problème à N corps avec des approximations

II.2.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

La mécanique classique s'avère être insuffisante pour le calcul des propriétés physiques des matériaux et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [3]

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

$\hat{H}$ est l'Hamiltonien total du cristal et Ψ est la fonction d'onde du système (é-noyaux) qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toutes les informations du système

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II.2})$$

E : est l'énergie propre du système. .

$r_i, i = 1, \dots, N_e$: représentent les coordonnées des électrons, et N_e est le nombre d'électrons.

$R_i, i = 1, \dots, N_\alpha$: sont les coordonnées des noyaux et N_α est le nombre d'atomes dans le système.

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cache, en fait, plusieurs problèmes insolubles qui ont entraîné des approximations et des méthodes de résolutions originales.

Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, à savoir la théorie de la densité fonctionnelle.

II.2.2- Expression de l'Hamiltonien :

Pour un système donné, l'Hamiltonien total [4] est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.3})$$

Avec $\hat{T}$ et $\hat{V}$ sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II.4})$$

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{Ne} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{Ne} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau.

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux,

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β , respectivement.

$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$ est l'énergie potentiel de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger de (II-1) pourra donc être représentée sous la forme [3]

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II.6})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation (II.6). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. Mais, une solution exacte de cette équation est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_\alpha)$ corps en interaction (on trouve dans un cm³ d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). Il est, donc, nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II.2.3- Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Cette approximation permet de séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux]. Elle est justifiée par la masse relativement élevée du noyau par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron).

Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes [5].

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_N(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.7})$$

Où $\vec{R}$ ($\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N\alpha}$) et $\vec{r}$ ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$) désignent respectivement les coordonnées des noyaux et ceux des électrons. La fonction électronique $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées $\vec{r}$ et paramétriquement des coordonnées $\vec{R}$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors [6] :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne})(\psi_N \psi_e) = E(\psi_N \psi_e)$$

Avec :

$$\hat{T}_N(\psi_N \psi_e) = \psi_e \hat{T}_N \psi_N \quad (\text{II.8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique ψ_e s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors :

$$\hat{H}(\psi_N \psi_e) = \psi_e(\vec{T}_N + \vec{V}_{NN})\psi_N + \psi_N(\vec{T}_e + \vec{V}_{Ne} + \vec{V}_{ee})\psi_e = E\psi_N \psi_e \quad (\text{II.9})$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. Tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha)\psi_e \quad (\text{II.10})$$

Où E_e représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes. Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons :

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha))\psi_N \quad (\text{II.11})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (II.10), où les $(\vec{R}_\alpha)$ sont des paramètres fixés pendant les calculs. Malheureusement, cette équation de Schrödinger (II-10) est insoluble dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons (N_e électrons). On a ainsi recours à des approximations supplémentaires [6]

II.2.4- Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (II.10) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de (N_e) corps à celui d'une seule particule. Cela permet de considérer la fonction d'onde du système électronique ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$ [6]

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.12})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'équation (II.10) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques [6] :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.13})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et $V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \left| \varphi_j(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{II.14})$$

où la somme est faite sur les N_e états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.13) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

II.2.5- Approximation de Hartree-Fock (AHF)

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater [7] :

$$\varphi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où :

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

N_e : nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$: représente le spin des électrons.

$\varphi_i(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction φ_e donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

$\delta_{\sigma_i \sigma_j}$ représente le symbole de Kronecker.

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (II.16)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (II.13) et celle déterminée à partir de (II.16) est l'énergie d'échange [6] :

II.2.6- Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater [7] approxime le terme d'échange de corrélation en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme [8] :

$$\hat{V}_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.17})$$

Où α : est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ est la densité de charge.

Dans ces calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats qui ne sont pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (DensityFunctionalTheory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous [6].

II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), venant compléter les méthodes HF et Post HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux [5].

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la DFT a été, à l'origine, essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [10] et Fermi [11].

II.3.1- Quelques définitions essentielles :

II.3.1.1-La densité électronique :

Pour un système à N électrons se trouvant dans un état représenté par la fonction d'onde ψ , la probabilité de trouver n'importe lequel de ces N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$, quelque soit son spin et quelques soient les positions et les spins des N-1 autres électrons, est donné par [8] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II.18})$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité ou en terme plus courant la « densité électronique ».

Dans cette équation, l'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans le $d\vec{r}_1$. Mais comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver n'importe lequel des électrons à cette position est tout simplement N fois la probabilité d'un seul électron.

La densité électronique possède deux propriétés fondamentales : elle s'annule à l'infini et son intégrale donne le nombre total des électrons [8] :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.19})$$

et

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II.20})$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une grandeur observable et peut être mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X.

II.3.1.2-La fonctionnelle :

Le concept mathématique principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est, comme le nom l'indique bien, la notion de *la fonctionnelle*. Ainsi contrairement au concept familier de *fonction* qui associe un nombre à un autre nombre, la fonctionnelle associe une fonction à un nombre. En d'autre terme, on peut dire qu'une fonctionnelle est une fonction dont l'argument est lui-même une fonction. Par convention on note entre crochets l'argument de la fonctionnelle. Le schéma suivant illustre plus clairement [8] :

$$\begin{array}{c} x \xrightarrow{f(x)} y \\ f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y \end{array}$$

Où $f(x)$ est la fonction qui associe x à y et $F[f(x)]$ est la fonctionnelle qui associe la fonction $f(x)$ au scalaire y .

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction principale est la densité électronique. L'idée principale étant d'exprimer l'énergie du système en fonction de la seule densité électronique rendant, de cette façon, l'énergie une fonctionnelle de la densité électronique : $E[\rho(\vec{r})]$

II.3.2-Le Modèle de Thomas Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines des travaux de Thomas [10] et Fermi [11] qui ont pu, en 1927, exprimer pour la première fois l'énergie d'un système en fonction de sa densité électronique.

Dans leur modèle qui repose sur la statistique de Fermi-Dirac [9], Thomas et Fermi [10] divisent l'espace en éléments de volume dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité électronique constante et ils calculent l'énergie cinétique totale du système en intégrant sur toute l'espace l'énergie cinétique calculée dans chaque élément de volume.

L'expression obtenue pour l'énergie cinétique totale est la suivante :

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

Avec

$$C_F = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad \text{et} \quad \rho(r) = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\epsilon_F}{h^2} \right)^{3/2}$$

En combinant l'équation (II-21) avec les expressions classiques des potentiels attractives noyau-électron et répulsives électron-électron, on obtient la fameuse expression de l'énergie de Thomas-Fermi pour un atome [8] :

$$E_{TF} = T_{TF}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - Z \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (\text{II.22})$$

Où Z est la charge nucléaire, $\vec{R}$ est le vecteur position des noyaux et $\vec{r}$ est le vecteur position des électrons.

Cette expression (II.22) est la première formulation de l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique. Cependant, à cause de l'approximation grossière de l'énergie cinétique exacte dans cette équation et de la négligence complète des effets d'échanges et de corrélation, le modèle de Thomas-Fermi n'a pas pu avoir de succès.

En 1930, Dirac [9] a complété le modèle de Thomas-Fermi par l'ajout de l'énergie d'échange à l'expression de l'énergie totale. Malheureusement, ce modèle reste inutilisable, surtout par les chimistes.

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.3.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg [12] et Kohn [13].

Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme [14] :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3 r \quad (\text{II.23})$$

Où

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)] \quad (\text{II.24})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T est l'énergie cinétique et V_{e-e} est l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.25})$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues [14].

I.3.4- Les équations de Kohn-Sham

Dans le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, l'énergie a été exprimée d'une façon très similaire, mais le modèle n'a pas pu s'utiliser parce qu'il souffrait d'un défaut. Selon ce modèle de Thomas-Fermi, une molécule est moins stable qu'un atome. Il s'est avéré par la suite que l'erreur principale de ce modèle réside dans la mauvaise description de l'énergie cinétique.

Dans leur modèle, Kohn et Sham [13] ont considéré un système fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un champ effectif V_s . Ce système est complètement décrit par un déterminant de Slater θ_s dont les spin-orbitales φ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham [13], peuvent être déterminées, par analogie à la méthode Hartree-Fock, à l'aide des équations suivantes [8] :

$$\hat{h}^{KS} \varphi_i = \varepsilon \varphi_i \quad (\text{II.26})$$

Où

$\hat{h}^{KS}$ définit l'opérateur Kohn-Sham monoélectronique :

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_s(\vec{r}) \quad (II.27)$$

V_s : champ effectif.

La relation entre ce système fictif et celui qu'on cherche à étudier s'établit dans le choix du potentiel effectif qui devrait se faire de tel sorte que la densité calculée, à partir du carré du module des orbitales φ_i , soit égale à celle du système réel d'électrons en interaction :

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (II.28)$$

L'idée qu'avaient Kohn et Sham de considérer le système d'électrons sans interaction était d'utiliser ses propriétés qui sont faciles à calculer afin de se rapprocher de celles du système réel. De ce fait, au lieu de chercher l'énergie cinétique du système réel $T[\rho(\vec{r})]$ dont de sa forme est inconnue, on va déterminer celle du système sans interaction T_s [8] :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (II.29)$$

On pose

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})] \quad (II.30)$$

T_c : Système l'interaction électron-électron.

T_s : Système sans interaction.

L'expression de l'énergie totale du système en interaction devient alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})]$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \\ & - \sum_i^N \int \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (II. 31)$$

Où $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation qui contient, en plus, des contributions non classiques.

$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ est la partie de l'énergie cinétique non décrite par le système fictif et qui dépend des interactions électron-électron $T_c[\rho(\vec{r})]$.

En appliquant maintenant le principe variationnel, on arrive au système d'équation suivant :

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$
$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.32})$$

En comparant cette équation avec celles mono-électronique du système fictif, on peut déduire que V_{eff} est identique à V_S de l'Équation(II.27). Donc si on connaît les différents termes du potentiel V_{eff} , on arrive à déterminer les orbitales φ_i qui, à leur tour donneront la densité ρ et ainsi l'énergie du système selon l'Équation(II.31). Notons que, du fait que ρ intervient dès le départ dans le potentiel V_{eff} par le terme de l'interaction coulombienne, les équations monoélectroniques de K-S sont résolues d'une façon itérative tout comme les équations HF.

Malheureusement, dans l'équation(II.32), les différents termes ne sont pas tous connus. En effet, comme on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} , on n'a aucune indication sur la forme explicite du potentiel V_{XC} qui lui correspond. L'une des indications connues est celle de la dérivée de E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.34})$$

C'est à ce niveau que beaucoup de tentatives se sont mises en place par la communauté croissante des théoriciens de la DFT afin de trouver une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation permettant à la méthode DFT d'être applicable.

II.3.5- Les grandes familles des fonctionnelles d'échange corrélacion

On distingue quatre familles de fonctionnelles classées par ordre croissant en fonction de leur année de découverte et de l'exactitude de leurs résultats :

a)-Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans cette approximation, on considère un système modèle d'un gaz homogène d'électron pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace. La justification de l'utilisation d'un tel modèle, même qu'il est très loin des situations réelles des atomes et des molécules où la densité change rapidement, réside dans le fait que c'est le seul modèle pour lequel on connaît la forme exacte des fonctionnelles d'échange et de corrélation.

Grace à ce modèle, on peut exprimer E_{XC} de la façon suivante [8] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Où $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électron de densité $\rho(\vec{r})$ [4,8]. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ [4] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_{XC}^{gaz}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.36})$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LDA}}{d\rho} \quad (\text{II.37})$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II.35) peut être approximé par une somme deux contributions (cas linéaire) : l'une correspondante au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I.38})$$

La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [15] L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par [4] :

$$\varepsilon_X(\rho(\vec{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{II.39})$$

Ceperley et Adler [16], et plus récemment Ortiz et Ballone [17], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

b)-Approximation de la densité locale de spin LSDA

En étendant l'approximation LDA au cas « unrestricted », on obtient ce qu'on appelle l'approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density ou LSD). L'énergie dans ce cas sera notée [8] :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.40})$$

Malgré que l'approximation LDA soit basée sur un principe qui ne semble pas du tout adapté au système moléculaire réel, où la densité est loin d'être constante (à part entre les noyaux où la densité est à peu près constant), elle arrive à interpréter de nombreuses propriétés tel que les spectres des

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

complexes des métaux de transition, et à fournir de bons résultats pour les géométries. Par contre, elle surestime les énergies d'interaction et d'ionisation.

D'énormes efforts se sont réunis afin de contribuer à améliorer l'approximation LDA. Grâce auxquels une nouvelle génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité s'est apparue. En effet dans l'expression de ces fonctionnelles on tient compte de la densité ρ ainsi que de son gradient $\nabla\rho$.

c)-L'Approximation de Gradients Généralisés (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique.

La GGA permet d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient [18] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad (\text{II.41})$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Il existe plusieurs paramétrisations pour la (GGA) dont celles de Perdew et al (1991) [19] et Perdew et al (1996) [20]. Les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [21] et Perdew [22].

II.4-Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la théorie de la DFT (Fonctionnelle de la densité de l'état fondamentale), nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devienne un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham [1].

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Références

- [1] : CHIH I Tayeb, Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V : phases stables et métastables. Université Ferhat Abbas-Sétif,
- [2] : DAOUD Khadidja, Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques, Université Ferhat Abbas-Setif, (2012).
- [3] : Akila BOUMAZA, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2014).
- [4] : BENHAMIDA Mohamed, Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure, Université de setif 1-setif,(2014).
- [5] : SIFI Chahra ,Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, Ca_xSe et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$,Université Badji Mokhtar.
- [6] : Sassi AOUADI, Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [7] : J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4 McGraw-Hill, New York, (1974)
- [8] : Zalfa NOUR, *Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques*, 34296 MONTPELLIER cedex 5, France.
- [9]: Dirac, P. A. M., Exchange phenomena in the Thomas atom. Proc. Cambridge Philos. Soc. FIELD Full Journal Title:Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 1930, 26, 376-85.
- [10] : Thomas, L.H.proc.Camb.Phil.Soc.23 (1927) 542.
- [11]: Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928). 140
- [12]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864
- [13]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [14] : MEZIANI Amel, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$, Université Badji Mokhtar-Annaba (2012).
- [15]: J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [16]: D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [17] : G. Ortiz et P. Ballone. Phys. Rev. B, 50(3), (1994).
- [18] : BOUMAZA Akila, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2014).
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.

[20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.

[21] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.

[22]: J. P. Perdew, in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1) Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé $La_2Zr_2O_7$.

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CRYSTAL09 [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans les approximations LDA, GGA et B3LYP et la méthode Hartre-Fock.

Tout le long de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenues des propriétés structurales, électroniques, et élastiques dans la phase pyrochlore avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

III.2) Le code CRYSTAL

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement utilisés dans le domaine de la recherche et de l'industrie, en particulier, CRYSTAL, SIESTA et VASP.

Le Crystal est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques et chimiques des cristaux (3 dimensions), les slabs (2 dimensions) et les polymères (1 dimension) à l'aide de symétrie de translation. Mais il peut également être utilisé pour des molécules simples.

Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre.

La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14.

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie électronique de l'état fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartree-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles telles que LDA, GGA et B3LYP.

Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module cristal et le module des propriétés.

Le module cristal est utilisé pour les calculs la convergence d'énergie, propriétés structurales, densité d'états (EOS), propriétés élastiques ainsi que les propriétés vibrationnelles.

Le module "Propriétés" permet de déterminer la structure de bande, le DOSS, la densité de charge.

Le principal avantage du code de cristal est l'exploitation en profondeur et optimisée de la symétrie et cela à tous les niveaux de calcul.

Il permet une réduction significative du coût de calcul pour les structures périodiques. Notez que bien que la symétrie réduit généralement à l'identité dans les grandes molécules, grand système cristallin qui montrent habituellement de nombreux opérateurs de symétrie. [2]

Nous avons utilisé la version CRYSTAL09 qui a été installée sur les stations de calcul du laboratoire des sciences fondamentales.

III.3) Les paramètres d'entrée.

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques du composé $La_2Zr_2O_7$ en utilisant trois (3) approximations (LDA, GGA) et B3LYP basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité et la méthode Hartree-Fock (HF). Ces approximations sont implémentées dans le code CRYSTAL.

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont :

❖ La géométrie définie par :

Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau.

Le système cristallin :

Groupe d'espace

Les paramètres de maille (a, b, c, α , β , γ).

Les positions des atomes dans la maille conventionnelle.

❖ Les fonctions de base atomiques :

❖ Les K points

❖ Le choix de la méthode de calcul : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (LDA, GGA), B3LYP....), Unstriction Hartree-Fock (UHF) et Roothaan Hartree-Fock (RHF).

Les paramètres d'entrée pour le composé $La_2Zr_2O_7$ sont regroupés dans le tableau III .1

Tableau III .1 : Les paramètres de maille, le groupe d'espace, les nombres atomiques ainsi que les fonctions de base pour chaque atome du composé $La_2Zr_2O_7$ dans la phase pyrochlores.

Composé	$La_2Zr_2O_7$
Paramètre (Å)	10.804 ^a
groupe d'espace	Fd3m
Eléments atomiques	La : 57, Zr : 40 , O : 8
Les positions atomiques	La: 0.5 0.5 0.5 Zr: 0.000 0.000 0.000 O: 0.375 0.375 0.375 O: 0.333 0.125 0.125
Les fonctions de base atomiques (voir l'annexe)	La : La_ECP_Heifets_2004 [4] Zr : Zr_ECP_HAYWSC_311d31G_dovesi_1998 [5] O: O_8-411_towler_1994 (modified: muscat_1999) [6]

a-réf. [3]

Il existe plusieurs études expérimentales

III.4. structurales cristalline du composé $La_2Zr_2O_7$

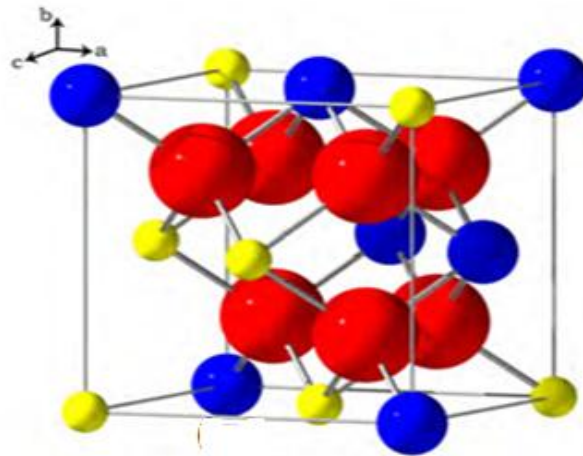


Figure III .1 : la structure cristalline du pyrochlore $La_2Zr_2O_7$. (1/8 de cellule unitaire).

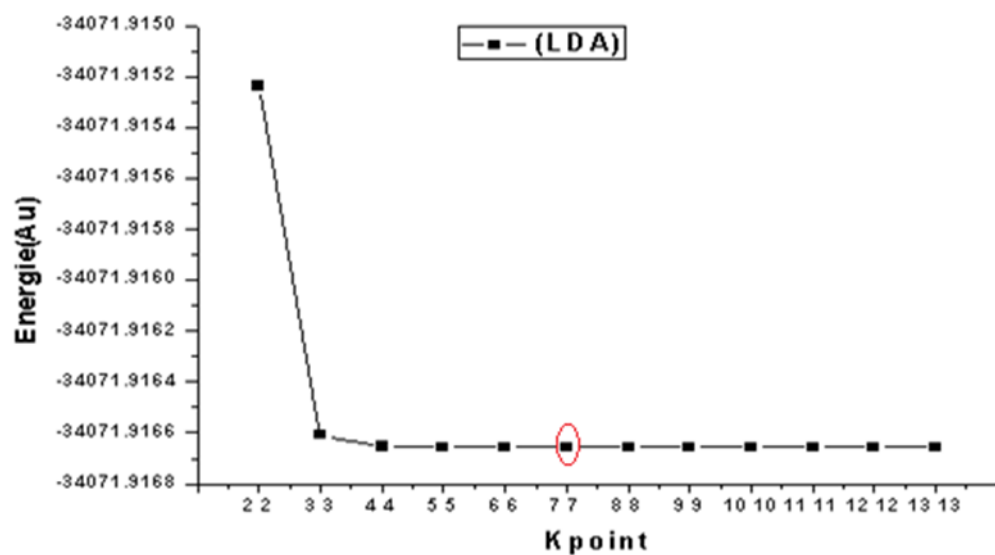
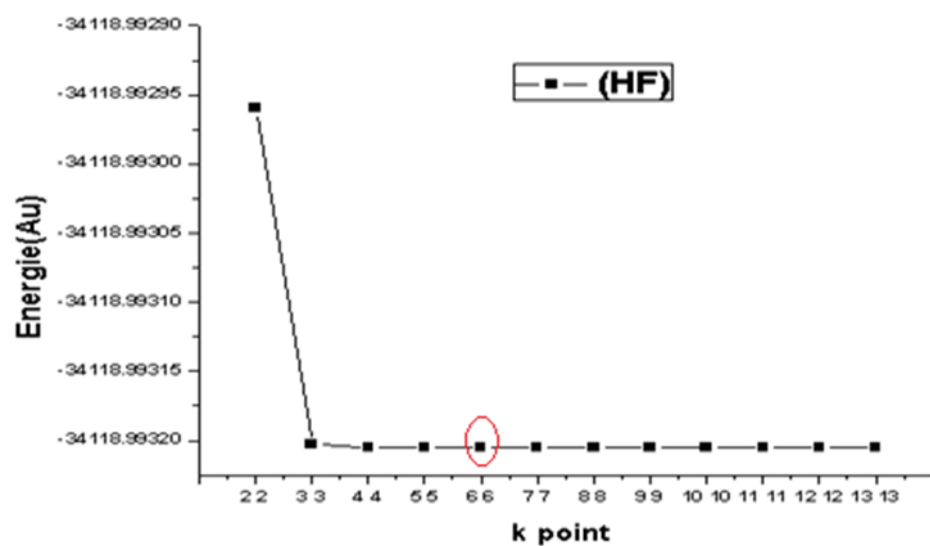
Les grandes sphères bleues sont les ions La^{3+} , les petites sphères jaunes sont des ions Zr^{4+} , les grandes sphères rouges sont des ions O^{2-} [7].

III.4.1. Convergence de E et NK-point

En pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie, et par rapport à la grille d'échantillonnage appelée K-points. L'obtention d'un bon nombre de k points assure la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision.

Nous avons utilisé un paramètre de maille $a_{ext}=10.805\text{\AA}$ [3] L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec différente K-points pour le composé du pyrochlore. L'ensemble des points k « spéciaux » choisi pour échantillonner correctement la zone de Brillouin sont obtenus par la méthode de Monkhorst-Pack [8].

Les courbes de variation de cette énergie en fonction du nombre des k points pour les approximations LDA, GGA et B3LYP, HF sont données dans les figures (III-2)



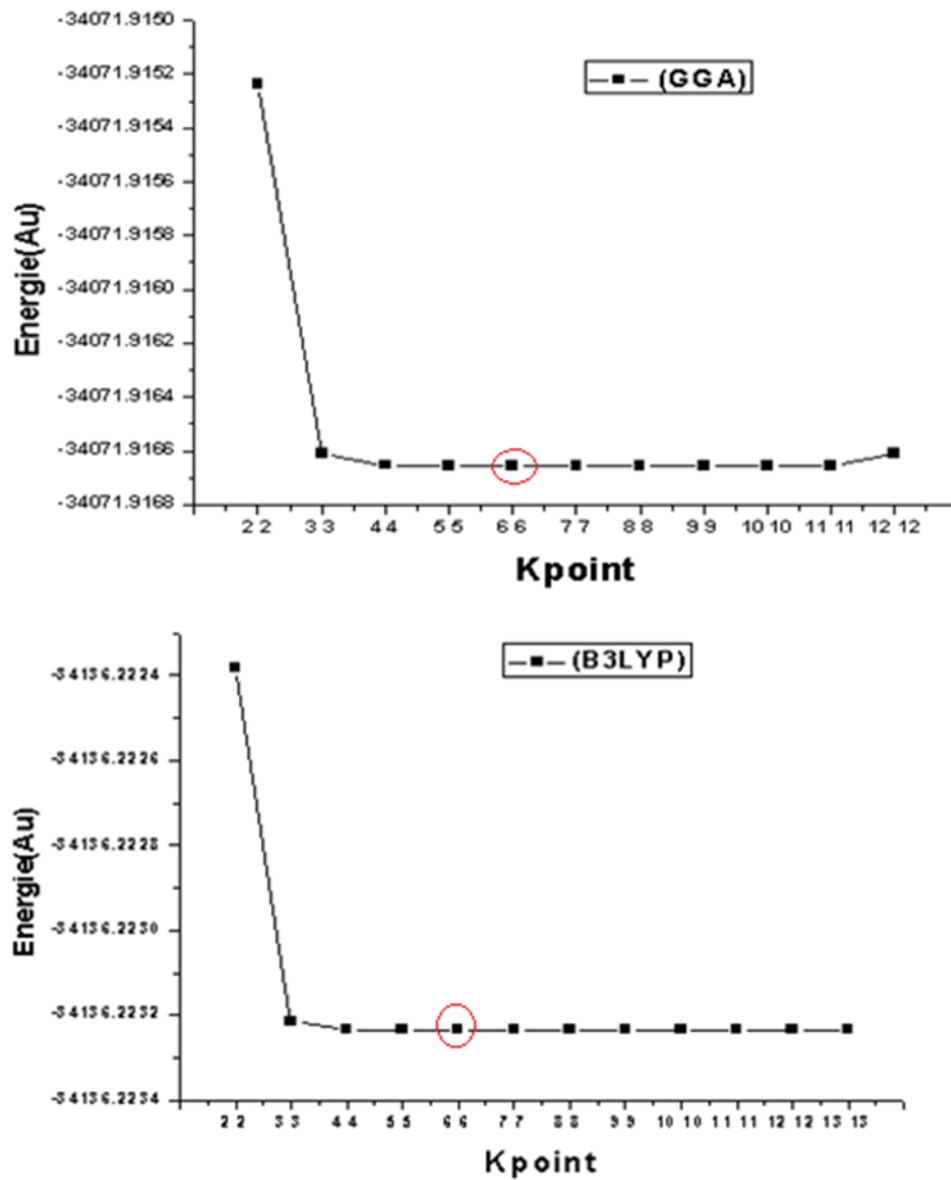


Figure III .2: Convergence de l'énergie totale de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du nombre de point K (HF, LDA, GGA, B3LYP)

Les résultats de la convergence d'énergie pour $La_2Zr_2O_7$ sont données dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Les valeurs de convergence de $La_2Zr_2O_7$ par les approximations HF, LDA, GGA et B3LYP

	NK point	Cycle	E_{tot} (Au)
HF	6 6	13	-34118.99
LDA	7 7	12	-34071.91
GGA	6 6	12	-34071.91
B3LYP	6 6	12	-34136.22

III.4.2.Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisée, le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de l'énergie se fait par la technique du gradient conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL [9,10].

Quatre critères de convergence sont utilisés :

- la force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0.00045 Hartree Å⁻¹, ce qui peut être assimilé à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à 0.000300 Hartree Å⁻¹, ce qui peut être assimilé à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.001800 Å.
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.001200 Å.

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

Tous les résultats présentés dans ce qui va suivre ont été réalisés à partir de structures optimisées

Le tableau III.3 : regroupe les résultats d'opération avant l'optimisation de composé $La_2Zr_2O_7$ utilisant les approximations (HF, LDA et GGA, B3LYP). Et **tableau III.4** regroupe les résultats d'opération après d'optimisation de composé $La_2Zr_2O_7$ utilisant les approximations (HF, LDA et GGA, B3LYP).

Avant optimisation					
	HF		LDA	GGA	B3LYP
Cycle	13		13	13	13
Kpt	7	7	6	6	6
aopt(A°)	10.805		10.805	10.805	10.805
position	La	(0.5, 0.5 ,0.5)	(0.5, 0.5 ,0.5)	(0.5, 0.5 ,0.5)	(0.5, 0.5 ,0.5)
	Zr	(0, 0,0)	(0, 0,0)	(0, 0,0)	(0, 0,0)
	O1	(0.375,0.375,0.375)	(0.375,0.375,0.375)	(0.375,0.375,0.375)	(0.375,0.375,0.375)
	O2	(0.333,0.125,0.125)	(0.333,0.125,0.125)	(0.333,0.125,0.125)	(0.333,0.125,0.125)
V₀(A³)	1261.46		1261.46	1261.46	1261.46
E₀(Au)	-34118.99		-34071.91	-34136.22	-34071.91

Après optimisation					
	HF		LDA	GGA	B3LYP
Cycle	13		13	13	13
Kpt	7 7		6 6	6 6	6 6
aopt (A°)	10.99		10.90	11.24	10.97
Positions Atomiques	La	(-0.5,- 0.5 ,-0.5)	(-0.5,-0.5 ,-0.5)	(-0.5,-0.5 ,-0.5)	(-0.5,-0.5 ,-0.5)
	Zr	(0, 0,0)	(0, 0,0)	(0, 0,0)	(0, 0,0)
	O1	(0.375,-0.125,-	(0.375,-0.125,-	(0.375,-0.125,-	(0.375,-0.125,-0.125)
	O2	0.125) (0.32,0.125,0.125)	0.125) (0.33,0.125,0.125)	0.125) (0.33,0.125,0.125)	(0.33,0.125,0.125)
$V_0(A^3)$	1330.75		1297.26	1423.24	1320.39
$E_0(Au)$	-34119.01		-34071.92	-34119.54	-34136.23

III.4.3. Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro. Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ainsi que l'énergie de cohésion, au voisinage de l'équilibre.

La procédure utilisée consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume du réseau.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan[11] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Le module de compression B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \text{ et } B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$$

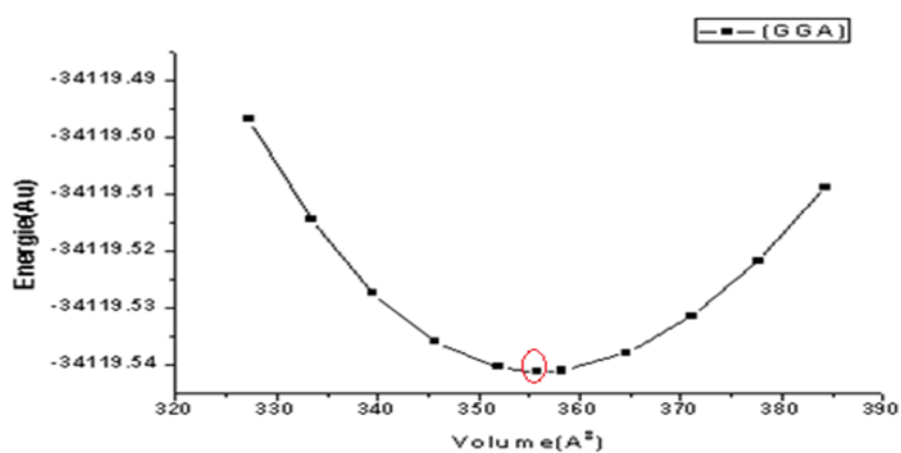
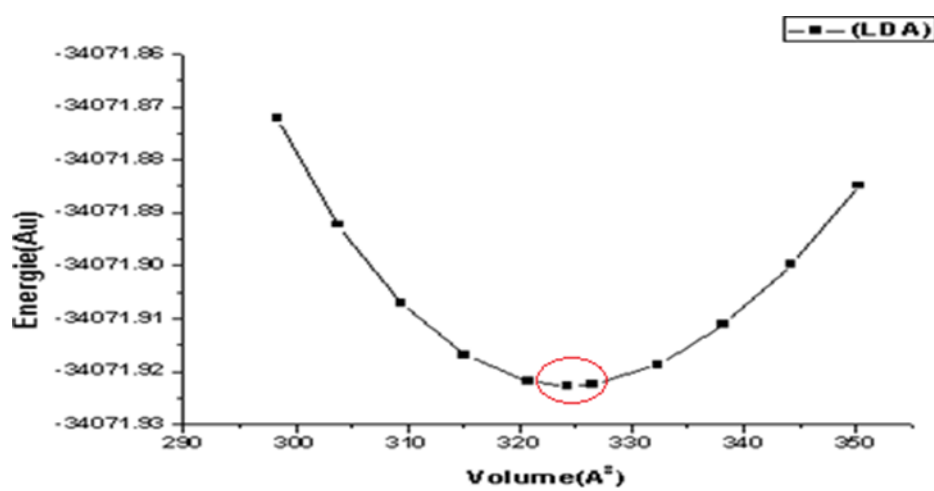
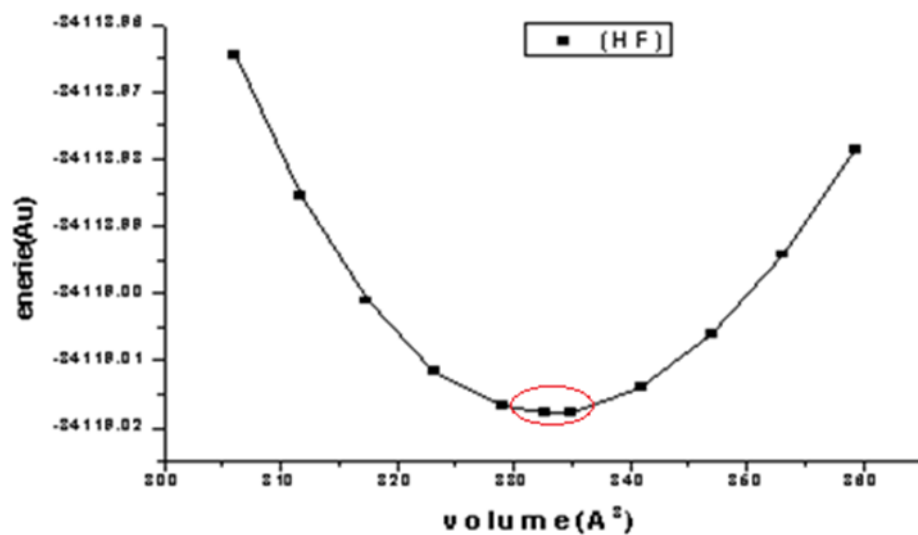
Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive à l'état d'équilibre qui sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

B'_0 est la dérivée du module de rigidité en fonction de la pression P à une pression nulle [12].

$$\left. \frac{\partial B_0}{\partial P} \right|_{p=0} = B'_0 \quad (\text{III.2})$$

Les calculs sont effectués en utilisant les approximations HF, LDA, GGA et B3LYP).

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé est présentée dans la figure III.3.



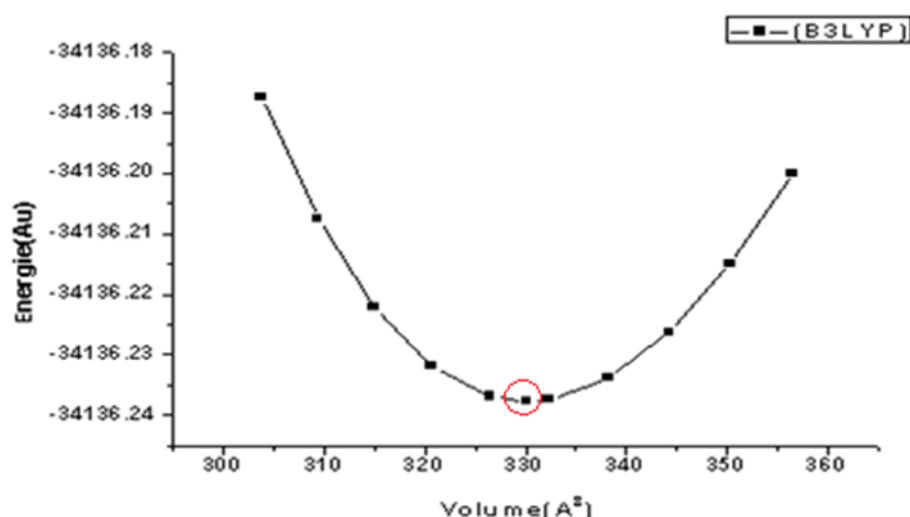


Figure III.3 : Variation l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire de $La_2Zr_2O_7$.

Le résultat numérique obtenu pour les paramètres structuraux pour les quatre approximations (HF, GGA, LDA, B3LYP,) du composé $La_2Zr_2O_7$ sont présentés dans le tableau III.5. Ce résultat sont comparé aux résultats obtenus théoriquement et expérimentalement par d'autres auteurs.

Tableau III.5 Paramètre structuraux pour composé $La_2Zr_2O_7$.

	La constante de réseau a (Å)	Module de rigidité B (GPa)	Dérivé Module de rigidité B'
Présent calcul			
HF	10.999	185.70	4.07
LDA	10.906	182.50	4.35
GGA	11.248	144.22	4.15
B3LYP	10.970	178.19	4.29
Expérience	10.805 ^a	—	—
Autres calculs	10.882 ^a		3.62 ^a
	10.986 ^a	191 ^a	4.384 ^b
	10.848 ^b	166.918 ^b	

a-réf. [3], b-réf. [13]

On constate que :

- la méthode GGA surestime le paramètre du réseau. Par contre l'approximation LDA sous-estime le paramètre de maille.
- Il n'y a pas de valeur expérimentale pour le module de compressibilité B.

Les valeurs du module de la compressibilité B et sa dérivée B' en utilisant les approximations HF, LDA et B3LYP sont en accord avec celles calculées par d'autres auteurs [13]. Par contre, - les valeurs de B et sa dérivée B' avec l'approximation GGA sont généralement différent avec celles calculées par d'autres auteurs.

- Pour les approximations HF, LDA et B3LYP, la valeur de la constante du réseau est en accord avec celle calculée théoriquement .Par contre, cette valeur diffère dans le cas de l'approximation GGA.

III.5.Propriété électronique de composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

III.5.1.Structure de bandes d'énergie :

Les figures III.4 montre la structure de bandes électronique selon les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin pour du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, à l'aide des approximations (HF, LDA, GGA et B3LYP). Nous remarquons que le spectre de bandes présente la même topologie dans le domaine énergétique.

Il a été montré que le composé est une largeur de bande directe au point Γ (000) de la zone de Brillouin, similaire au calcul rapporté par Terki et al [14].

Nos résultats concernant la largeur de la bande interdite sont regroupés dans le tableau III.5 comparés avec les calculs théoriques disponibles. Le gap varie, dans les méthodes HF et GGA de 3.5eV à 3.8eV et les méthodes LDA, B3LYP est 8.5eV à 8.4 eV de selon l'approximation utilisée. Il est en bon avec les calculs théoriques [15] à notre connaissance aucun travail expérimental n'a été fait jusqu'à présent pour le comparer avec nos résultats utilisés. Il est en bon avec les calculs théoriques [15] À notre connaissance aucun travail expérimental n'a été fait jusqu'à présent pour le comparer avec nos résultats.

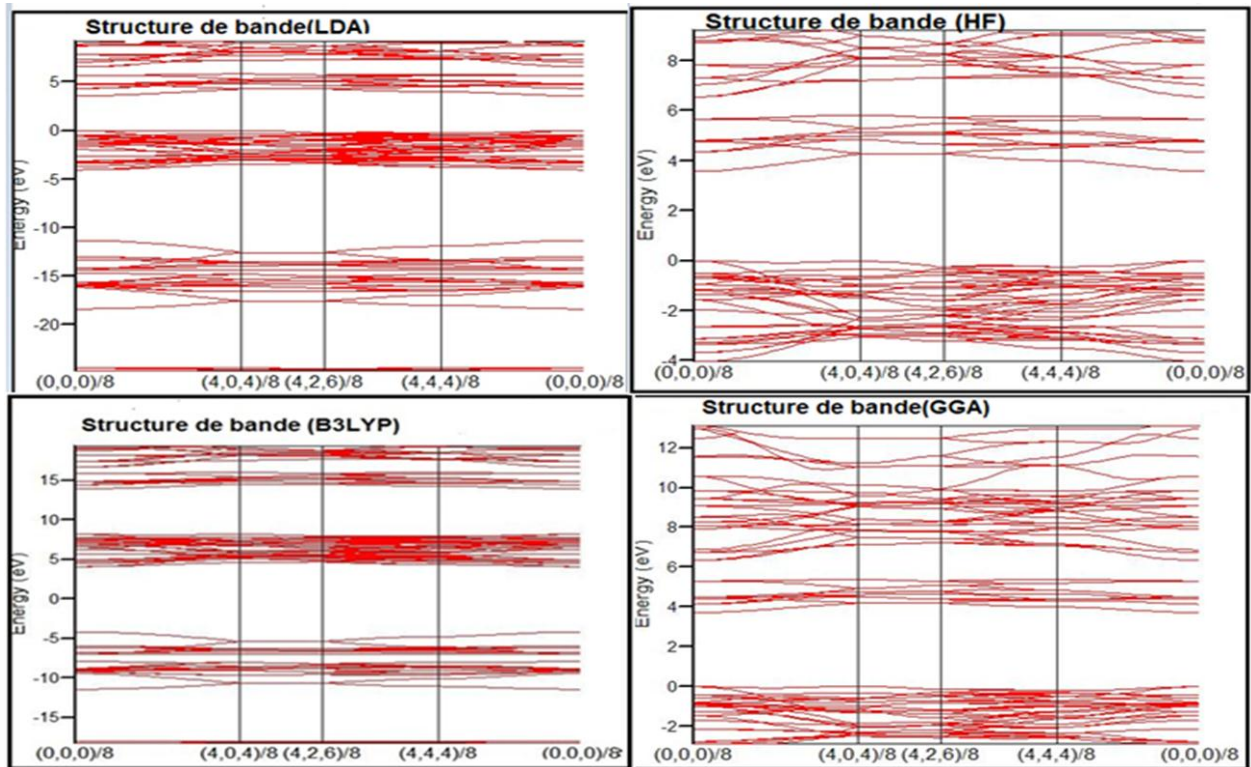


Figure III.4 : La structure des bandes de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ HF+LDA+GGA+B3LYP.

Il en résulte que le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ comporte un caractère semi-conducteur.

Tableau III.6 : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

	La constante de réseau a (Å)	E_g (eV)
Présent calcul		
HF	10.999	3.5
LDA	10.906	8.4
GGA	11.248	3.8
B3LYP	10.970	8.5
Expériences	10.805 ^a	-
Autres	10.882 ^a	3.52 ^c

a-réf [3], c-réf. [15]

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que les gaps obtenus par HF sont plus important par rapport à celle obtenue par les méthodes de la LDA, GGA et B3LYP car ils sont plus proches de ceux obtenus par d'autres auteurs [15].

III.5.2.Densité d'états électronique :

En Physique du solide la densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. On définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E)dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et dE par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états (DOS) fournit plus de détails sur la composition de structure de bande du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Sur les figures (III.5, III.6, III.7, III.8), nous présentons les diagrammes de densités d'états obtenus par les méthodes HF, LDA, GGA et B3LYP. Nous remarquons que la densité d'état présente la même topologie dans le domaine énergétique.

Le niveau de Fermi est au maximum de la bande de valence (au niveau 0 eV)

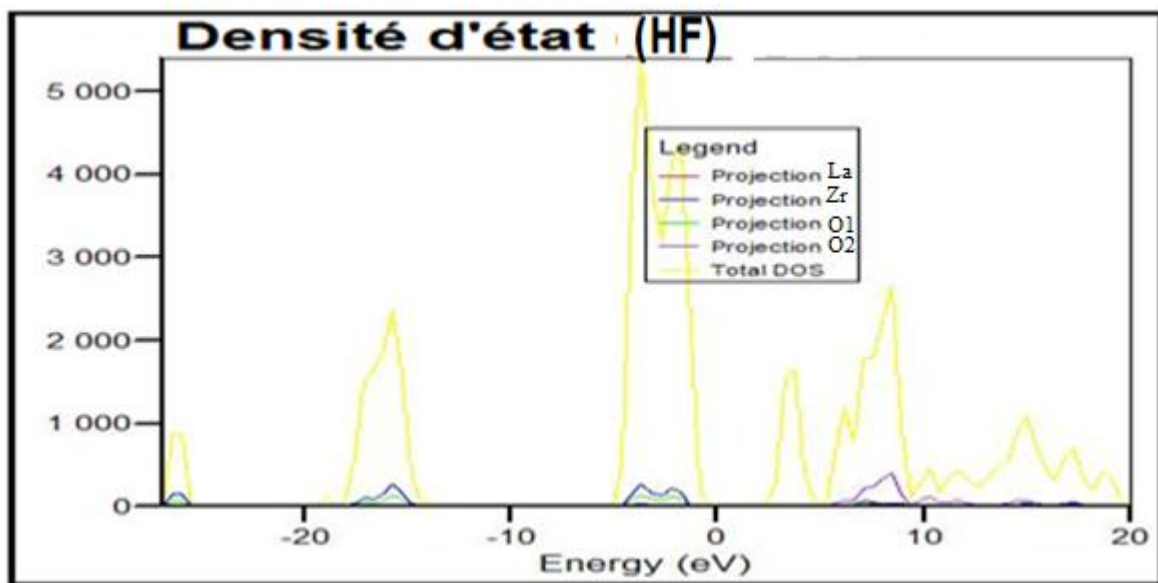


Figure (III.5) : Densité d'état(DOS) de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par HF

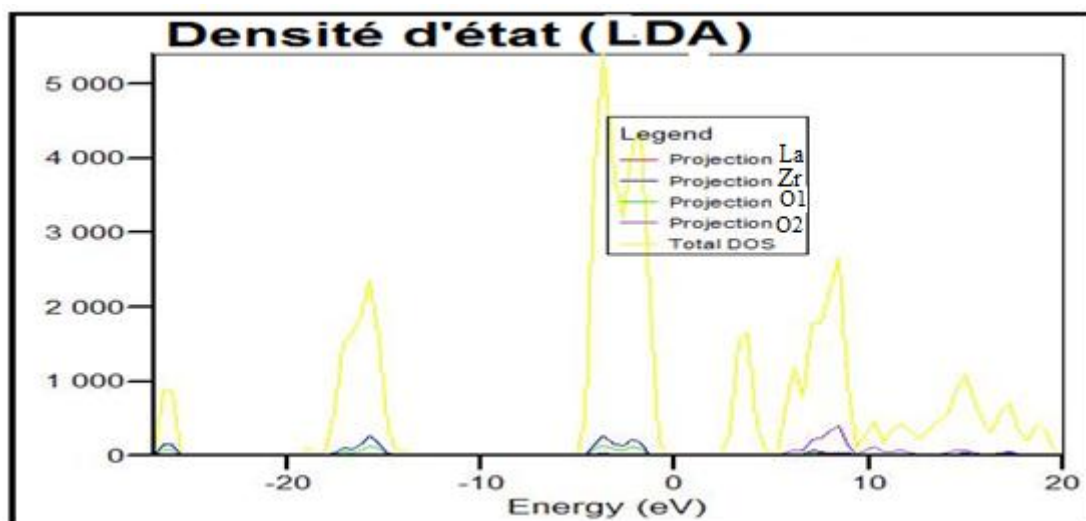
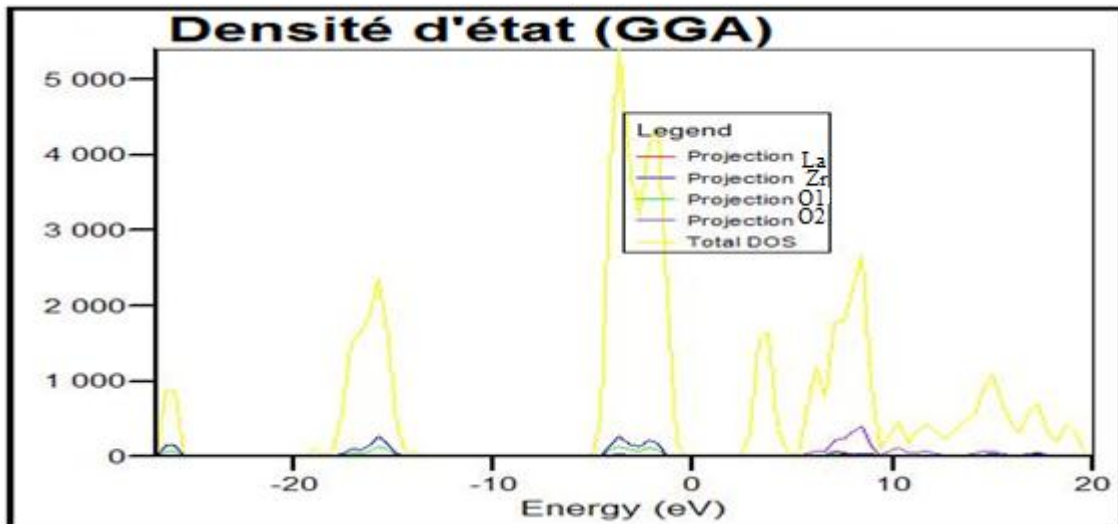
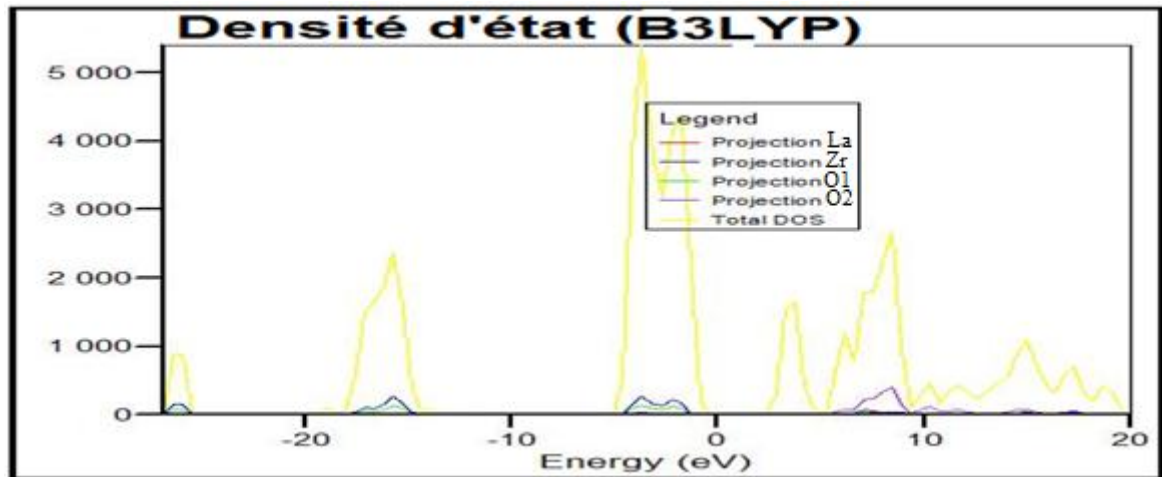


Figure (III.6) : Densité d'état(DOS) de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par LDA

Figure (III.7) : Densité d'état(DOS) de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par GGAFigure (III.8) : Densité d'état(DOS) de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par B3LYP

La bande de valence comprend deux régions : une région BV2 allant de -17 eV à -12 eV et l'autre région (BV1) allant de -5 eV à 0 eV.

Dans la bande BV, la contribution de $2p$ de O est dominante avec $5s$ de La et $4s$ de Zr. Dans la bande BV2, la contribution de $5p$ de La est dominante avec la contribution $2s$ de O. La contribution de $5d$ de La est petite mais non négligeable.

La bande de conduction est dominée par $5p$ ($5d$) de La avec $4d$ (Zr).

On peut dire que la principale interaction est due à $4d$ (Zr)- $2p$ (O) et $5p$ (La)- $2s$ (O).

III.6. Les propriétés élastiques

III.6.1. Introduction

Les propriétés élastiques des solides sont de prés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état, la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. À partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

III.6.2. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Donc, Nous avons calculé les constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} , C_{44} et les modules d'élasticité (le module de rigidité, module de Young, coefficient de poisson, cisaillement et le facteur d'anisotropie). les résultats obtenus sont Enregistrés dans les tableaux (III. 7, III. 8).

Tableau III.7 contient les valeurs des C_{ij} calculées par HF, GGA, LDA et B3LYP pour le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Composée	Méthode	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	HF	317.340	114.552	114.107
	LDA	298.289	120.164	102.668
	GGA	254.360	85.905	84.428
	B3LYP	299.651	113.033	103.003
	Autres calculs	335 ^a 282 ^e 289 ^d 336 ^e	120 ^a 122 ^e 124 ^{d,e} 120 ^e	100 ^{d,e} 92 ^e 101 ^e
	Expérimentale	269 ^e	83 ^e	-

a-réf. [3], e -réf. [17], b-réf. [13], d-réf. [16]

LDA et bonne résultats partout mais GGA est milbein à autre autours.

D'après nos calcul, on constate que ;

-Les critères de stabilité tels que [12] :

$$\begin{cases} C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{12} < B < C_{11} \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases}$$

Est satisfaisant pour ce de composé. Par conséquence, il est mécanique stable

-Les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sont très proches des résultats théoriques pour les approximations HF, LDA et B3LYP alors que ces valeurs sont sous-estimées par GGA.

-La valeur de C_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes (C_{12} et C_{44}).Donc, on peut dire que le matériau $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ présente une résistance au changement de longueur plus importante que la résistance au changement de forme et de volume. On déduit ainsi que la direction (100) est plus dense.

III.6.3.Les modules d'élasticité

Les valeurs calculées des modules de compressibilité, de rigidité, de Young, de cisaillement et le coefficient de poison ainsi que le facteur d'anisotropie obtenus à partir des constantes élastiques du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, en utilisant les formules présentées au chapitre II, sont donnés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Le facteur d'anisotropie (A), le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (ν) pour $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en GPa calculé par HF, LDA, GGA et B3LYP.

	méthode	A	G(GPa)	G_R (GPa)	G_V (GPa)	B(GPa)	Y (N/m ²)	ν
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	HF	1.42125	108.83965	108.6575	109.0218	182.148	272.2856	0.5830
	LDA	1.15276	96.99075	96.75570	97.2258	179.539	246.5713	0.5763
	GGA	1.002	84.34774	84.34768	84.3478	142.0567	211.2354	0.5826
	B3LYP	1.104	99.00735	98.8893	99.1254	175.239	249.9495	0.5793
	Autres calculs		87 ^e			179 ^d 176 ^e	214 ^d 208 ^e	
	Expt.						175 ^d	

d-réf. [16], e-réf [17].

Le tableau III-8 Nous permet de tirer quelques conclusions :

Les modules de compressibilité B obtenue sont plus proches de ceux obtenus par l'équation de l'état (EOS), pour le composée $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ avec les méthodes (HF, LDA, GGA et B3LYP).

La valeur de B, G et Y plus proche avec les autres valeurs théoriques.

Le coefficient de poisson est presque égal à 0.5, le matériau est parfaitement incompressible

A notre connaissance, il n'existe pas de valeurs expérimentales pour les modules de compressibilité B , de cisaillement G ainsi que le coefficient de poisson ... et le facteur d'anisotropie A .

On sait que la valeur du rapport B/G est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque ce rapport $B/G \geq 1.75$ on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile [18].

Donc on remarque que la valeur de B/G est de 1.6735, 1.8510, 1.6841 et 1.7699 pour $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par les quatre méthodes de calculs HF, LDA, GGA et B3LYP respectivement, alors le matériau est fragile.

On peut mesurer l'anisotropie en utilisant la formule de Zener du chapitre I. Pour $Z = 1$, le matériau est isotrope. Si $Z < 1$ le cristal est plus dur dans la direction $[100]$, et quand $Z > 1$ il est plus dur dans la direction $[111]$. Le facteur d'anisotropie Z pour les quatre approximations (HF, LDA, GGA et B3LYP) est donné dans le tableau III.9 :

approximation	HF	LDA	GGA	B3LYP
Z	1.12	1.15	1.00	1.10

Le tableau III.9 montre que $Z > 1$ pour les approximations HF, LDA et B3LYP alors $Z = 1$ pour l'approximation GGA. Comme GGA sous-estime les constantes élastiques, on peut dire que le Z est supérieur à 1 impliquant l'anisotropie du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Le cristal est plus rigide le long des directions $\langle 111 \rangle$.

III.6.4. Température de Debye

Les valeurs de la température de Debye θ_D des composés $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ calculées par l'utilisation de la HF, LDA, GGA et la B3LYP à partir de la vitesse moyenne du son v_m calculée à partir des modules élastiques (voir chapitre I)

Nos calculs sont représentés dans le tableau (III.10) pour le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en utilisant la méthode HF et les approximations LDA, GGA et B3LYP de la DFT. Les vitesses longitudinales v_L transversale v_T et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye θ_D (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son dans la direction $[100]$

Tableau III.10 : Valeurs calculées de vitesses d'ondes (v_L, v_T et v_m en km/s) et la température de Debye (θ_D en (K)).

Composée		v_L (km/s)	v_T (km/s)	v_m (km/s)	θ_D (K)
La₂Zr₂O₇	HF	7.471	4.480	4.949	535.8
	LDA	7.151	4.195	4.597	502.0
	GGA	6.917	3.985	4.3598	461.6
	B3LYP	7.231	4.240	4.628	502.43
	Autre calcul	6.9606 ^e	3.8022 ^e	4.2402 ^e	518.1 ^e
	expérimentale	-	-	-	-

e-réf. [17]

III.7.Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés

La₂Zr₂O₇ du type pyrochlore par le Hartree-Fock et B3LYP et les approximations (LDA et GGA) dans le cadre de la DFT implémentée par le code CRYSTAL09.

Un sommaire de nos résultats et comme suit :

1. Propriétés structurales

- ✓ Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio.
- ✓ Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume et le module de compressibilité et ils sont bon avec d'autre calculs.

2. Propriétés électroniques

- ✓ Nos calculs montrent que composée La₂Zr₂O₇ est de gap direct

3. Propriété élastiques

- ✓ Nous avons calculés les modules d'élasticité de composé La₂Zr₂O₇ dans approximations (GGA et LDA) et Hartree-Fock (HF) et B3LYP.
- ✓ Nous avons donné une prédiction des températures de Debye de ce composé.

References

- [1]: Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Harrison, N. M., Doll, K., Civalleri, B., Bush, I. J., D'Arco, P., Llunell, M. ; CRYSTAL03 User's Manual, université de Turin, Turin, 2009.
- [2]: F. Pascale, M. Catti, A. Damin, R. Orlando, V. R. Saunders, and R. Dovesi, Vibration Frequencies of $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Andradite: An ab Initio Study with the CRYSTAL Code, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 18522-18527.
- [3]: Alain Chartier and Constantin Meis, Theoretical study of disorder in Ti-substituted $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 134116, (2002).
- [4]: R. A. Evarestov, E. A. Kotomin, Yu. A. Mastrikov, D. Gryaznov, E. Heifets, and J. Maier, Comparative density-functional LCAO and plane-wave calculations of LaMnO_3 surface, PHYSICAL REVIEW B 72, 214411 (2005)
- [5]: Bredow T, Lerch M, "Anion distribution in Zr_2O_7 ", Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 2262-2266 (2004).
- [6]: M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt and E. Apra', "An ab initio Hartree-Fock study of MnO and NiO ", Phys. Rev. B 50, 5041-5054 (1994).
- [7]: R. Cleave, Atomic Scale Simulations for Waste Form Applications, University of London, (2006)
- [8]: Monkhorst, H. J., Pack, J. D.; Phys. Rev. 13, 5188, 1976
- [9]: Schlegel, H. B.; J. Comp. Chem. 3, 214, 1982
- [10]: LoptCG (Shell Procedure for numerical gradient optimizations) written and developed by Zicovich-Wilson, C. M., Universidad Autonoma Del Estado de Morelos, Mexico, 1998
- [11]: F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [12]: DAOUD Salah, Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires III-V à base de bore (BN, BP, Bas et BSb), Université de Sétif 1, (2013).
- [13]: R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, Full potential linearized augmented plane wave investigations of structural and electronic properties of pyrochlore systems, Journal of Applied Physics 96, 6482 (2004); doi: 10.1063/1.1789272.
- [14]: Terki R, Feraoun H, Bertrand G and Aourag H 2004 J. Appl. Phys. 96 6482.
- [15]: Masayoshi Uno, Atsuko Kosuga, Mihoko Okui, Kentarou Horisaka, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Ce, Nd and Sm), Journal of Alloys and Compounds 420 (2006) 291–297.
- [16]: B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, F.Z. Li, Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore, Acta Materialia 55 (2007) 2949–2957.

[17] : *J. Feng , B. Xiao , C.L. Wan, Z.X. Qu , Z.C. Huang , J.C. Chen , R. Zhou , W. Pan ,* Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore, *ActaMaterialia* 59 (2011) 1742–1760.

[18]: *S.F. Pugh, Philos. Mag.* 45, 823 (1954).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé $La_2Zr_2O_7$ à l'équilibre.

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place. Nous avons utilisé un calcul *ab-initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode Hartree Fock. Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière Self-consistent en utilisant des fonctions de base de type gaussienne implémentée dans le code CRYSTAL.

Dans le traitement du terme d'échange, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Wang 91 PWGGA (GGA) et dans le traitement d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation B3LYP.

Nous avons effectué les tests de convergence nécessaires et l'optimisation géométrique de structure étudiés pour les calculs des propriétés structurales, électroniques et élastiques dans la phase pyrochlore. Nos résultats sont plus proches de ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques.

ANNEXE : Bases atomique

La_ECP_Heifets_2004	O_8-411_towler_1994 (modified: muscat_1999)
257 4 HAYWSC 0 1 4 8.0 1.0 14.683106378 -0.002299267 -0.001255610 4.555053782 0.042230707 0.001376938 1.309599879 0.054322099 - 0.326200098 1.292413209 -0.80 0.25 0 1 1 0.0 1.0 0.668647836 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.254637078 1.0 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.363426121 1.0	8 4 0 0 8 2.0 1.0 8020.0 0.00108 1338.0 0.00804 255.4 0.05324 69.22 0.1681 23.90 0.3581 9.264 0.3855 3.851 0.1468 1.212 0.0728 0 1 4 7.0 1.0 49.43 -0.00883 0.00958 10.47 -0.0915 0.0696 3.235 -0.0402 0.2065 1.217 0.379 0.347 0 1 1 0.0 1.0 0.4764 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.1802 1.0 1.0
Zr_ECP_HAYWSC_311d31G_dovesi_1998	
240 5 HAYWSC 0 1 3 8.0 1.0 6.62584594738 -0.0617040763687 0.0566914796463 2.22613406333 4.21091173519 0.913254941784 1.69068878783 -2.58453877414 - 1.20215188008 0 1 1 0.0 1.0 0.690186377884 1. 1. 0 1 1 0.0 1.0 0.301305752899 1.0 1.0 0 3 3 0.0 1.0 2.64298928812 -0.03700213994 1.64642438925 0.237751926966 0.615144892243 0.653019137111 0 3 1 0.0 1.0 0.187449065122 1.0	

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو حساب الخصائص البنيوية و الإلكترونية والميكانيكية (المر ونية) وذلك باستعمال نظرية دالة الكثافة (DFT) لي Pyrochlore. كل الخصائص الهيكلية و الإلكترونية و الميكانيكية تم حسابها باستعمال أربعة تقاريب، تقريب Hartre – Fock، تقريب الكثافة المحلية (LDA) ، التدرج المعمم GGA، تقريب B3LYP وهذا باستعمال برامج Crystal 09. لقد حددنا الخصائص البنيوية و الإلكترونية والميكانيكية (المر ونية). والنتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية.

الكلمات المفتاحية: برنامج الخصائص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية (المر ونية) HF، LDA، GGA، و Crystal09، B3LYP

Abstract:

The aims of this work is the calculation of structural, electronic and elastic properties of the pyrochlores $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln=La$). The calculations are conducted in the framework of the density-functional theory (DFT) in pyrochlores and the Hartree-fock method. we have used for approximations HF LDA GGA and B3LYP for the compound $La_2Zr_2O_7$. We have determined the structural, electronic and elastic properties. The results obtained are compared with other experimental and theoretical works. The calculations were performed using CRYSTAL09

Keywords code: CRYSTAL09, DFT, HF, LDA, GGA and B3LYP, structural properties, electronic and elastic.

Résumé :

Le but du présent travail est le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des pyrochlores $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln=La$). Les calculs sont conduits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans pyrochlores et de la méthode Hartree Fock (HF). Nous avons ainsi utilisé quatre approximations HF, LDA, GGA et B3LYP pour le composé $La_2Zr_2O_7$. Nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques et élastiques. Les résultats obtenus sont comparé avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux. Ce travail est réalisé avec le code CRYSTAL09

Mots clés : code CRYSTAL09, DFT, HF, LDA, GGA et B3LYP, propriétés structurales, électroniques et élastiques.