



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des solides

Par :

**Mr Chewki OUGHERB**

Sur le thème

---

**Etude du premier principe des propriétés  
électroniques, optiques et mécaniques des  
matériaux hôtes**

---

Soutenue publiquement le 12/03/2020 à Tlemcen:

Mr Mostefa LEMERINI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Abdel Karim FEROUANI	Maître de Conférences A	ESSA-Tlemcen	Directeur de Thèse
Mr Boumediène LASRI	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr Mohamed MABROUKI	Maître de Conférences A	ESSA-Tlemcen	Examineur
Mr Badr-Eddine Nabil BRAHMI	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Tarik OUAHRANI	Professeur	ESSA-Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Physique Théorique (L.P.T)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# Remerciements

*Ces quatre années ont été pour moi pleines de richesses scientifiques et humaines grâce notamment à Mr FEROUANI Abdel Karim qui a été pour moi un directeur de thèse absolument parfait. Il a été présent pour me soutenir, m'aider et m'a également fait confiance en me laissant libre de faire mes propres choix. Pour tout cela et bien d'autres choses encore, mille mercis Mr FEROUANI.*

*J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Mostefa LEMERINI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.*

*Je remercie Monsieur Boumédiène LASRI, Professeur à l'Université de Saïda de m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'examiner mon travail.*

*Je remercie également Monsieur Mohamed MABROUKI, Maître de conférences à l'École supérieure en sciences appliquées de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'examiner mon travail.*

*A Monsieur Badr-Eddine Nabil BRAHMI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu faire partie du jury, qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer aussi mon respect et ma profonde gratitude à Monsieur Tarik OUAHRANI, Professeur à l'École supérieure en sciences appliquées de Tlemcen, pour son aide précieuse dans l'élaboration de l'article et les réponses apportées aux rapports des referees.*

*A ma mère, A mon père*

*&*

*A ma petite famille*

*OUGHERB Chewki*

# Abstract

We investigate the electronic, thermodynamic and bonding properties of the  $\text{ThGeO}_4$  host material by means of pseudo-potential method within the framework of density functional theory. Zircon-type  $\text{ThGeO}_4$  is found to undergo a pressure-driven phase transition to tetragonal scheelite structure, and beyond to monoclinic fergusonite ones. Emphasis is placed on the trends of the dynamical stability and anisotropic behavior related to structural phase transition. Linear as well as cubic thermal expansion component show a different directional dependence as a function of temperature for the investigated polymorphs of the compound. The origin of the difference in the unit cell expansion is found to be related to the distortion of the  $\text{ThO}_8$  dodecahedra. The analysis of the non-covalent dispersion of the zircon and scheelite structures reveals a counter-balance between destabilizing interactions due to steric crowding and the current attractive and repulsive ones.

**Keywords:** Host materials, Elastic properties, Electronic properties, First-principles calculations

# Résumé

Nous étudions les propriétés électroniques, thermodynamiques et de liaison du matériau hôte  $\text{ThGeO}_4$  à l'aide d'une méthode de pseudo-potential dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle. On a découvert que  $\text{ThGeO}_4$  de type zircon subissait une transition de phase induite par la pression vers la structure tétragonale en scheelite et au-delà vers la structure en fergusonite monoclinique. L'accent est mis sur les tendances de la stabilité dynamique et du comportement anisotrope liées à la transition de phase structurelle. Les composants de dilatation thermique linéaires et cubiques montrent une dépendance directionnelle différente en fonction de la température pour les polymorphes étudiés du composé. Il a été déterminé que l'origine de la différence dans l'expansion des cellules unitaires était liée à la distorsion du dodécaèdre  $\text{ThO}_8$ . L'analyse de la dispersion non covalente des structures de zircon et de scheelite révèle un contreponds entre les interactions déstabilisantes dues à la surpopulation stérique et les interactions actuelles attractives et répulsives.

**Mots clés :** Matériaux hôtes, Propriétés élastiques, Propriétés électroniques, Calculs de principes premiers

# Table des matières

Remerciements	
Introduction générale	1
I-) Etat de l'art des matériaux hôtes	6
I-1) Introduction	7
I-2) Pourquoi étudier les propriétés du $\text{ThGeO}_4$	8
I-3) Autre type d'hôtes cristallins	9
I-4) Aspect structural des hôtes	15
I-5) Structure du zircon $\text{ThGeO}_4$	15
I-6) Effet de la pression sur les structures hôtes $\text{ABO}_4$	16
II-) Éléments de théorie de la D.F.T	22
II-1) Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	23
II-1-1) Equation de Schrödinger	23
II-1-2) Minimisation de l'énergie	24
II-2) Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	26
II-3) Échange et corrélation	30
II-3-1) Position du problème	30
II-3-2) Approximation de la densité locale	35
II-3-2-1) Schéma de para métrisation de la L.S.D.A	36
II-3-3) Approximation du gradient généralisé	38
II-3-3-1) La G.G.A	38
II-3-3-2) Fonctionnelle Heyd-Scuseria-Ernzerhof (H.S.E06)	40
II-3-3-3) Pseudopotentiels	40

II-3-3-4) Méthode A.P.W (Projector Augmented Wave)	42
II-3-3-5) Le code de calcul VASP et sa mise en œuvre	44
<b>III-) Résultats &amp; Discussions</b>	<b>49</b>
III-1) Introduction	50
III-2) Le ThGeO <sub>4</sub> à pression zéro	51
III-2-1) Structure de bande et densité d'état du ThGeO <sub>4</sub> dans la structure zircon	55
III-2-2) Constantes élastiques du ThGeO <sub>4</sub> dans la structure Zircon	58
III-3) Effet de la pression sur le ThGeO <sub>4</sub>	62
III-3-1) Anisotropie thermique du ThGeO <sub>4</sub>	64
III-3-2) Analyse de la transition de phase de la séquence polymorphique Zircon et scheelite fergusonite dans le ThGeO <sub>4</sub>	66
III-3-3) Analyse de la séquence polymorphique du ThGeO <sub>4</sub>	70
III-3-4) Analyse de la densité électronique du ThGeO <sub>4</sub>	71
<b>Conclusion générale</b>	<b>80</b>

# *Introduction générale*



Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique Théorique (LPT). Il est consacré à l'étude du premier principe de propriétés électroniques, optiques et mécaniques des matériaux hôtes.

La science des matériaux a contribué dans la révolution technologique dans tous les domaines et toutes les disciplines, comme la communication, la santé et l'astronomie, ce qui a rendu la vie quotidienne plus facile et moderne, mais les industries multiplient la demande et exigent des matériaux performants. Cet intérêt repose sur la relation entre les propriétés physiques et chimiques, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent. D'où l'orientation vers des matériaux à propriétés uniques permettant de nombreuses applications technologiques. Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'arrangement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières.

L'étude du comportement de noyaux et d'électrons en interaction est envisageable sur la base des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part. La résolution explicite des équations associées aux matériaux réels est cependant extrêmement complexe, pour ne pas dire a priori totalement impossible. Depuis la dernière décennie, avec l'engouement technologique et industriel pour ce type de matériaux on a vu l'émergence de nouvelles méthodes de simulation et de modélisation numériques très avancées dans le calcul des structures électroniques des solides dites méthodes *ab initio* ou de premier principe [1-3].

Dans ce contexte, il est devenu facile de prédire et d'étudier théoriquement de nouveaux composés que ce soit hypothétique ou prédictive pour les utilisées dans des applications industrielles.

A cet effet l'un des objectifs de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension du comportement du composé ternaire  $\text{ThGeO}_4$ . L'étude et l'analyse de ce dernier sous l'application d'une pression hydrostatique est importante du point de vue fondamental car la compréhension du mécanisme de son polymorphisme est encore loin d'être satisfaisante. En fait, les efforts visant à prévoir de nouveaux semi-conducteurs monocristallins ont récemment été renouvelés en raison de l'intérêt intrinsèque de son application en optoélectronique en tant que support de gain pour les lasers à l'état solide ou en tant que matrice potentielle pour les hautes fréquences. L'immobilisation des déchets nucléaires en raison de leur plus grande capacité de chargement des déchets [4]. Certains matériaux hôtes candidats [5] présentent des caractéristiques de tunnels parallèles à l'axe unique. Ces tunnels sont périodiquement rétrécis par quatre ions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) qui forme un goulot étroit et empêchent les ions alcalins et alcalino-terreux mobiles qui résident sur le site de ces tunnels. Dans ces composés, les cations occupent des sites de tunnels formés par des sites de cations à coordonnés octaédriques [6]. En tant que matériau potentiellement utilisé comme laser hôte, le  $\text{ThGeO}_4$  présente un intérêt fascinant en raison de ses propriétés minéralogiques, ainsi qu'un outil comme matrice hôte pour l'immobilisation de déchets radioactifs [4].

D'après les récentes analyses et data résultant des expériences d'Errandonea et *al.* [7,8] menés par les techniques de diffraction par rayons X et par dispersion angulaire (ADXRD), la phase zircon est considérée comme la structure la plus stable pour le  $\text{ThGeO}_4$ . Cependant, sous l'application d'une pression hydrostatique ce composé change de structure à partir d'une pression de 2 GPa. Au-delà de cette pression, la structure scheelite devient énergiquement plus favorable. Les résultats de l'enquête d'Errandonea montrent que la compression de type zircon est anisotrope, car, le composé est plus compressible le long de l'axe  $a$  que sur l'axe  $c$ . Une tendance opposée est établie dans la phase scheelite [7,9]. Malheureusement, il manque

cruellement de résultats théoriques pour déterminer l'origine de l'anisotropie. En tenant compte de toutes ces considérations, nous avons entamé une enquête théorique visant à contribuer à répondre à cette question. Nous nous sommes donc proposé de modéliser la phase stable du  $\text{ThGeO}_4$  et ses polymorphe dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité D.F.T (Density Functional Theory), en ayant recours à des méthodes *ab initio*. Celle-ci, explicitement conçue pour l'optimisation des géométries, tout en donnant accès aux propriétés électroniques des systèmes considérés. Grâce à ce cadre unifié, nous avons disposé aussi d'une échelle de comparaison pour tous les calculs que nous avons menés. L'anisotropie structurale est tracée par deux points de vue : la rigidité élastique et une analyse approfondie des propriétés de liaison du composé. Deux approches sophistiquées ont été utilisées : la théorie de l'atome dans la molécule (AIM) [10] et l'analyse du gradient de densité réduit (RDG) [11]. Nous montrerons ici comment la méthode RDG peut fournir des informations sur le comportement en matière de stabilité et la cause chimique de l'anisotropie mesurée dans le composé  $\text{ThGeO}_4$ .

Le travail développé dans cette thèse a été réparti selon le plan suivant : La première, couvrant le chapitre 1, donnant un état d'art sur le composé et la problématique à traiter. Le deuxième chapitre donne quant à lui, les fondements de la D.F.T, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de manière cruciale la qualité des résultats obtenus. Après un rappel des principes sur lesquels ils sont fondés, les deux types de fonctionnelles que nous avons utilisés sont décrits. Les apports des corrections de gradient généralisé par rapport à la LDA, ainsi que leurs limitations, sont également pointés. Nous discutons également les aspects techniques associés à un développement en ondes planes des fonctions d'onde. Dans le troisième chapitre ; nous présenterons et discuterons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales électroniques, et mécaniques respectivement à pression zéro et aussi sous son influence. Des analyses seront données concernant le comportement de composé  $\text{ThGeO}_4$  sous ces conditions extrêmes. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

## Références

- [1] Hohenberg P. and Kohn W, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [2] Kohn W. and Sham L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, **140**, A1133 (1965).
- [3] Zunger A. and Freeman A. J., Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism, *Physical Review B*, **15**, 5049 (1977).
- [4] Errandonea D. and Manjon F. J., Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX<sub>4</sub> scintillating crystals, *Progress in Materials Science*, **53**, 711 (2008).
- [5] Nyman M., Rodriguez M. A. and Rohwer, L. E. et al., Unique LaTaO<sub>4</sub> polymorph for multiple energy applications, *Chemistry of Materials*, **21**, 4731 (2009).
- [6] Dou R., Zhang Q. and Sun D. et al. Growth, thermal, and spectroscopic properties of a 2.911  $\mu\text{m}$  Yb, Ho: GdYTaO<sub>4</sub> laser crystaln *Cryst Eng Comm*, **16**, 11007 (2014).
- [7] Errandonea D., Kumar R. S. and Gracia L. et al., Experimental and theoretical investigation of ThGeO<sub>4</sub> at high pressure, *Physical Review B*, **80**, 094101 (2009).
- [8] Ennaciri A., Kahn A. and Michel D., Crystal structures of HfGeO<sub>4</sub> and ThGeO<sub>4</sub> germanates, *Journal of the Less Common Metals*, **124**, 105 (1986).
- [9] Errandonea D., Lacomba-Perales R. and Ruiz-Fuertes, J. et al., High-pressure structural investigation of several zircon-type orthovanadates, *Physical Review B*, **79**, 184104 (2009).
- [10] Bader R.F.W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [11] Johnson E. R., Keinan S. and Mori-Sánchez P. et al., Revealing noncovalent interactions, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 6498 (2010).

# *Etat de l'art des matériaux hôtes*



## I-1) Introduction

*L*es oxydes ternaires de la famille  $ABO_4$  à structures scheelite ou zircon sont des matériaux importants du point de vue théorique et technologique. En particulier, le  $CaWO_4$ , le  $SrWO_4$ , le  $BaWO_4$  et le  $PbWO_4$  sont des matériaux prometteurs pour la prochaine génération de scintillation cryogénique à phonon détecteurs [1]. Ce fait a motivé un regain d'intérêt pour les propriétés physiques et chimiques fondamentales des ortho tungstates d' $AWO_4$  et des composés  $ABX_4$  apparentés (par exemple,  $YLiF_4$  et  $BiVO_4$ ), ainsi que pour leur comportement sous compression. Leur importance technologique a été découverte depuis longtemps dans l'histoire pratique depuis que le  $CaWO_4$  (la scheelite minérale [2]) qui a été utilisé pour la première fois par Thomas A. Edison en 1896 pour détecter les rayons X [2]. En particulier, les composés  $AWO_4$  de type scheelite possèdent des propriétés de luminescence très attrayantes ; par exemple. Elles sont luminescentes par un blanc bleuté brillant dans le rayonnement ultraviolet, une caractéristique distinctive utilisée dans la prospection et l'exploitation minière. Autre que le  $AWO_4$ , les études sur  $ThGeO_4$  de type zircon montrèrent que ce composé possède de faibles coefficients de dilatation thermique [1]. Un module d'élasticité nettement plus élevé et une stabilité s'il est soumis à de forts rayonnements. Ce qui rend le  $ThGeO_4$  pertinent pour plusieurs applications importantes, telles que l'immobilisation des déchets, et plus important comme hôte pour les transmutations d'actinides mineurs dans l'industrie de l'énergie nucléaire [1], et aussi comme matériaux hôtes laser [3] et dans d'autres dispositifs optoélectroniques tels que les lasers Raman sécuritaires pour les yeux [4–6]. Ce composé présente plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux scintillants du fait de son coefficient d'absorption des rayons X relativement grand et de sa puissance de scintillation, raison qui la rendus très populaires pour la détection des rayons X et dans les applications médicales.

## I-2) Pourquoi étudier les propriétés du ThGeO<sub>4</sub>

Pour commencer, Il ne faut pas confondre entre le nom zircon et la zircone qui représente une autre structure dite oxyde de zirconium de composition ZrO<sub>2</sub> [7]. Car le terme de zircon est utilisé à tort pour désigner la zircone. La zircone à l'état naturel est extraite industriellement pour servir de substitut peu onéreux au diamant. En plus, du point de vue application, le zircon du ThGeO<sub>4</sub> présente l'avantage d'être considéré comme un bon hôte pour les applications laser. Ces types de matériaux, on va dire à structure hôtes, sont connus pour être regroupés de manière large dans les solides cristallins et les verres. L'hôte doit avoir de bonnes propriétés optiques telles que la transparence, une stabilité mécaniques et thermiques pour résister aux conditions de fonctionnement difficiles des lasers pratiques. Les propriétés souhaitables comprennent la dureté, l'inertie chimique, l'absence de variation interne de la contrainte et de l'indice de réfraction. Cependant, plusieurs interactions entre le cristal hôte et l'ion additif limitent le nombre de combinaisons de matériaux utiles. Ceux-ci incluent la taille de la cellule et ces propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de l'ion additif devraient correspondre à celles de l'ion hôte qu'il remplace.

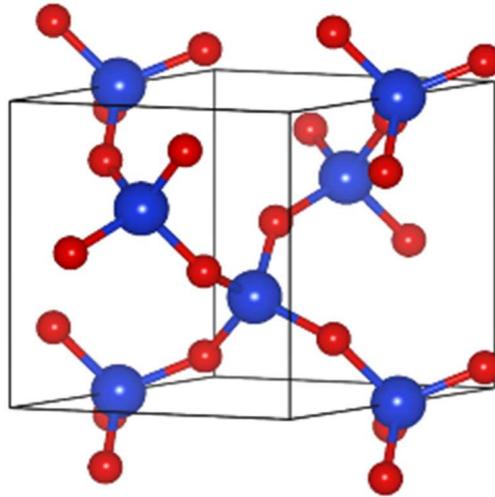
En fait, le choix s'est porté sur le ThGeO<sub>4</sub> comme un cristal pour un hôte d'ions laser, se reflète dans les critères suivants :

- a) Le ThGeO<sub>4</sub> possède des propriétés optiques favorables, telles que des variations de l'indice de réfraction qui entraînent une propagation inhomogène de la lumière à travers le cristal.
- b) Ce dernier possède aussi des propriétés mécaniques et thermiques permettant un fonctionnement à puissance élevée. Les paramètres les plus importants sont la conductivité thermique, la dureté et la résistance à la rupture (un seuil de stabilité élevé).
- c) Le cristal à des sites dans son réseau acceptant des ions dopants et possédant des champs de symétrie cristallins locaux et de force nécessaires pour induire les propriétés spectroscopiques souhaitées.
- d) Il a aussi la possibilité de réduire la croissance du cristal dopé en impuretés tout en maintenant une qualité optique élevée et un rendement élevé.

### I-3) Autre type d'hôtes cristallins

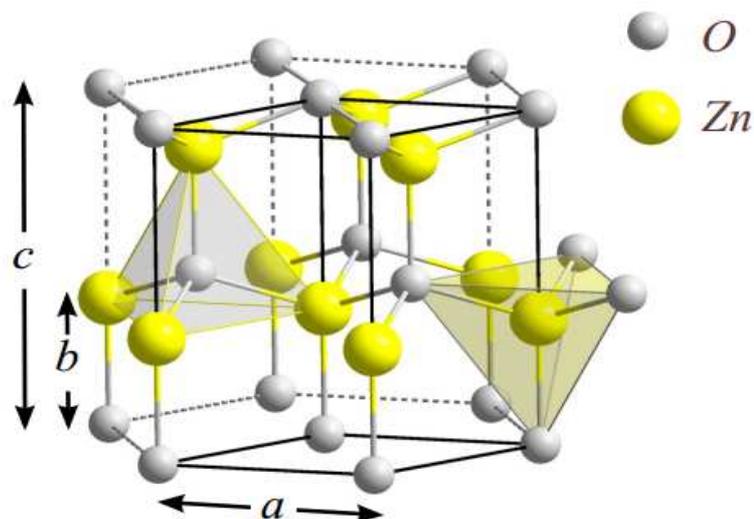
Pour ne pas donner trop d'éloges au  $\text{ThGeO}_4$ , nous pouvons citer d'autres composés possédant la faculté à présenter des propriétés comme bons hôtes :

Par exemple, les verres constituent une classe importante de matériaux hôtes pour certaines terres rares, particulièrement le  $\text{Nd}^{3+}$ . L'avantage pratique exceptionnel par rapport aux matériaux cristallins est la grande capacité pour être utilisé dans des applications à haute énergie et cela du fait de leurs abondances dans des cristaux à grandes tailles. En fait, ces cristaux peuvent être produits en des tiges atteignant une longueur de 1 m et de plus de 10 cm de diamètre, et des disques atteignant 90 cm de diamètre et de plusieurs centimètres d'épaisseur. Ces verres sont aussi considérés comme de bons hôtes, car ils ont d'excellentes qualités optiques du fait de leur faible cout de fabrication. L'expérience aussi a démontré que l'ion placé dans du verre présente généralement une largeur de raie fluorescente plus grande que dans les cristaux en raison de l'absence d'un champ cristallin unique et bien défini entourant les atomes actifs individuels. Par conséquent, les seuils d'endommagement (mécanique et thermique) pour ces lasers à base de verre (amorphes) se sont avérés supérieurs à leurs homologues ayant une forme cristalline. De plus, le verre a une conductivité thermique bien inférieure à celle de la plupart des hôtes cristallins. Ce dernier facteur conduit à une forte biréfringence induite thermiquement et à une distorsion optique dans les barreaux de verre quand ils sont exploités à des puissances moyennes élevées. Pour les lasers à l'état solide en bulk, le verre dopé avec  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  sera active et fera un bon candidat pour des applications comme oscillateurs et amplificateurs à fibre optique. De même, le verre dopé avec l' $\text{Er}^{3+}$  et l' $\text{Yb}^{3+}$  constituera un excellent milieu actif.



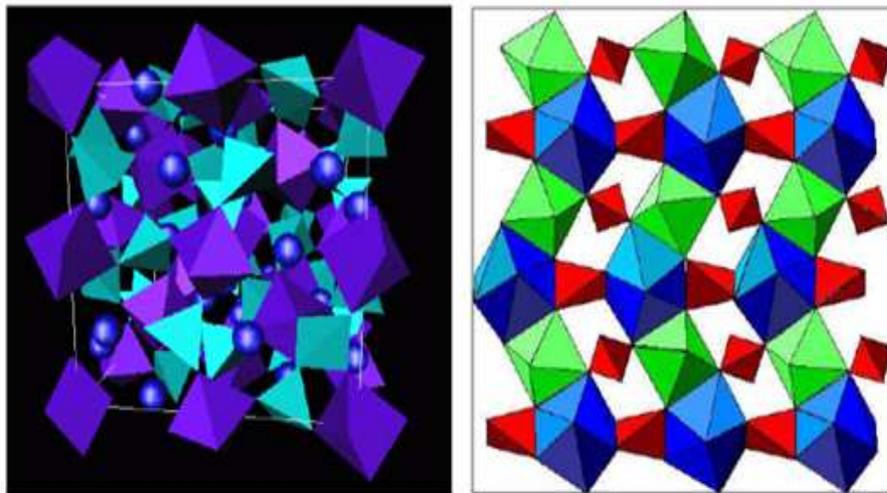
**Fig.I-1** : Structure cristalline du quartz (SiO<sub>2</sub>). Chaque atome de silicium (en bleu) y est lié avec quatre atomes d'oxygène (en rouge).

En fait, le premier matériau laser découvert (laser à rubis) utilisait le saphir de formulation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tant qu'hôte. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (saphir) est dur, sa conductivité thermique est élevée. Cependant, dans ce composé il n'est pas facile d'incorporer par substitution des métaux de transition à la place de l'atome de l'Al. Le site Al étant trop petit pour les terres rares et il n'est pas possible d'incorporer des concentrations appréciables de ces impuretés dans le saphir. Outre le rubis qui est encore utilisé aujourd'hui, le saphir dopé au Ti a acquis une importance particulière en tant que matériau accordable au laser



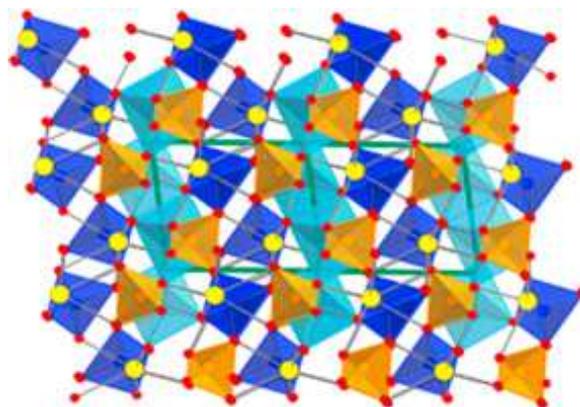
**Fig.I-2** : Structure cristalline du ZnO avec pour paramètres de maille :  
 $a = 3.250 \text{ \AA}$  et  $c = 5.207 \text{ \AA}$ .

Les hôtes laser les plus utiles sont les grenats synthétiques : grenat d'yttrium et d'aluminium ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) appelé aussi YAG ; le grenat de gallium et de gadolinium, le  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG), et le grenat de gadolinium et d'aluminium scandium  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  (GSGG). Ces grenats ont de nombreuses propriétés souhaitables comme matériau hôte laser. Ils sont stables, durs, optiquement isotropes et ont une bonne conductivité thermique, ce qui permet le fonctionnement du laser à des puissances moyennes élevées. En particulier, le grenat d'aluminium yttrium dopé au néodyme (Nd: YAG) a atteint une position dominante parmi les matériaux laser à l'état solide. Le YAG est un cristal isotrope très dur qui peut être développé et fabriqué de manière à produire des barreaux de haute qualité optique. À l'heure actuelle, il s'agit du meilleur hôte laser cristallin disponible dans le commerce pour le  $\text{Nd}^{3+}$ , offrant un seuil bas et un gain élevé de fonctionnalité. Outre le  $\text{Nd}^{3+}$ , le cristal hôte YAG a été dopé avec  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ . Ces dernières années, le Nd: GSGG co-dopé avec  $\text{Cr}^{3+}$  a été utilisé dans un certain nombre de systèmes laser.



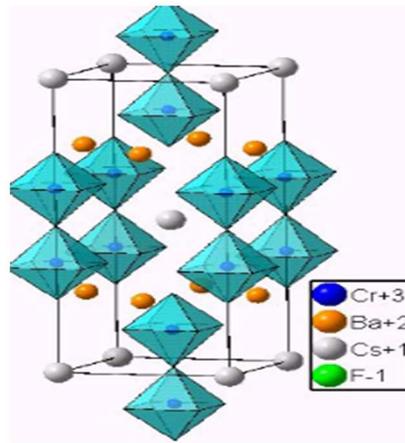
**Fig.I-3** : Structure des grenats en 3D.

L'orthovanadate d'yttrium dopé au  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{YVO}_4$ ) a montré un seuil relativement bas au fonctionnement pulsé. Cependant, les premières études sur ce cristal ont été entravées par des problèmes de croissance cristalline, et en conséquence,  $\text{YVO}_4$  a été mis en amont en tant que hôte. Avec l'émergence du pompage de diodes,  $\text{Nd: YVO}_4$  est devenu un important produit à l'état solide comme matériau laser, car il présente des caractéristiques très attrayantes, telles qu'une grande section efficace d'émission stimulée et forte absorption de la longueur d'onde de la pompe, et le problème de croissance a été surmonté pour les petits cristaux nécessaires avec cette source de pompe.



**Fig.I-4** : Structure cristalline de  $\text{BiZn}_2\text{VO}_6$ .

Le dopage des fluorures avec des ions de terres rares trivalentes nécessite une compensation de charges, ce qui complique le processus de croissance des cristaux. Le composé le plus représentant de cette famille est le fluorure d'yttrium ( $\text{YLiF}_4$ ).  $\text{YLiF}_4$  est transparent à 150 nm. Par conséquent, les lampes flash au xénon à haute densité de courant qui émettent fortement dans le bleu et le proche ultraviolet peuvent être utilisées comme sources de pompage sans endommager le matériau. Le dopant le plus courant de YLF est le  $\text{Nd}^{3+}$ . Nd: YLF qui offre une réduction de la lentille thermique et de la biréfringence, associée à un stockage d'énergie amélioré par rapport au Nd: YAG. Les propriétés thermomécaniques de Nd: YLF ne sont toutefois pas aussi bonnes que celles de Nd: YAG.

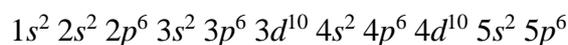


**Fig.I-5** : Structure type est 211 CsBa CrF.

Les ions de terres rares sont aussi des candidats naturels pour servir d'ions actifs dans les matériaux laser à l'état solide, car ils présentent une multitude de transitions fluorescentes nettes représentant presque toutes les régions des parties visibles et proche de l'infrarouge de l'électro-spectre magnétique. Une caractéristique de ces lignes est qu'elles sont très fines, même en présence des champs de cristaux locaux puissants, en raison de l'effet de protection des électrons externes.

La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de terre rare consiste en un noyau identique au xénon, auquel s'ajoutent des électrons supplémentaires placés sur des orbitales supérieures. Au xénon, les réservoirs dont les nombres

quantiques sont  $n=1, 2, 3$  sont complètement remplis. La coquille  $n=4$  à ses sous-couches  $s, p$  et  $d$  remplies, alors que la sous-coque de  $4f$  capable de recevoir 14 électrons est complètement vide. Cependant, la couche  $n=5$  a acquis ses huit premiers électrons qui remplissent les orbitales  $5s$  et  $5p$ . La configuration électronique pour le xénon est :



H																	He
Li	Be	<b>Terres rares</b>										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu *	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr **	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

\* Lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

\*\* Actinides

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Et pour finir nous pouvons aussi citer la famille des actinides qui sont similaires aux terres rares car ils ont des électrons  $5f$  partiellement occupés par les électrons  $6s$  et  $6p$ . La plupart des actinides sont radioactifs et seul un uranium dans  $\text{CaF}_2$  a été utilisé avec succès dans le laser où l'hôte était dopé avec 0.05% d'uranium. Ce dopage a donné lieu à une action laser à  $2.6 \mu\text{m}$  entre un niveau métastable et un niveau terminal situé à environ  $515 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du niveau fondamental.

#### **I-4) Aspect structural des hôtes**

Dans ce chapitre, nous examinons les propriétés de divers matériaux hôtes et combinons d'activateurs /sensibilisateurs. Donc, qu'est qu'un hôte ?

En fait, la topologie d'une structure hôte décrit la connectivité de ses atomes hôtes sans référence à la composition chimique ou à la symétrie observée (y compris les translations cristallographiques). La symétrie la plus élevée possible pour une structure hôte est sa symétrie topologique. Bien que la symétrie d'un matériau particulier puisse être aussi élevée que la symétrie topologique, il s'agit souvent d'un sous-groupe de celle-ci. Cependant, quelle que soit la symétrie observée, le nombre d'atomes du cadre dans la cellule unitaire sera un multiple entier du nombre dans la cellule unitaire topologique. Les distorsions de la structure hôte dues à la composition chimique de l'hôte et/ou à la présence d'espèces hôtes dans les pores sont courantes. En règle générale, les matériaux hôtes idéales sont nécessaires pour répondre à plusieurs exigences [8,9] tels :

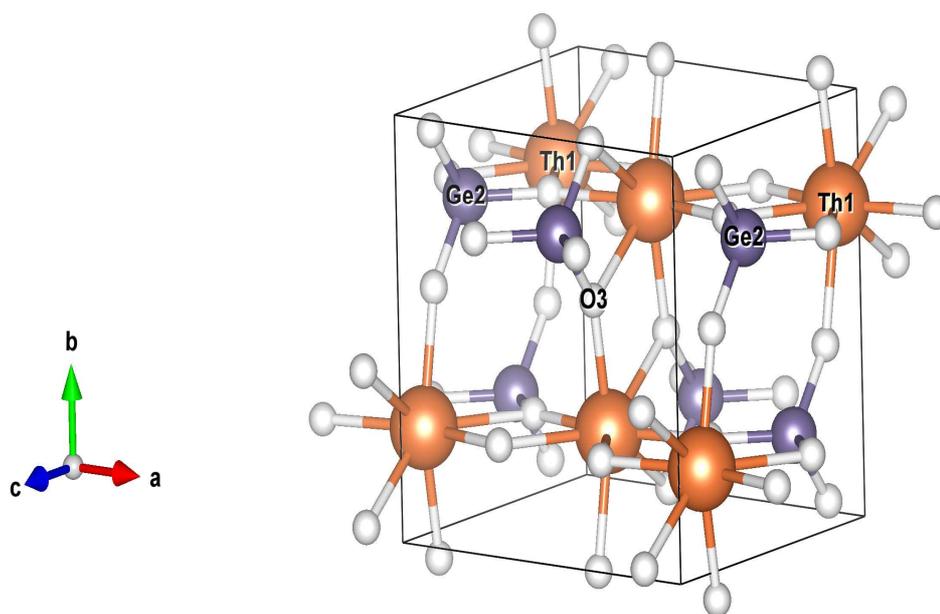
- i. Le niveau d'énergie du triplet (ET) doit être supérieur pour permettre un transfert d'énergie efficace vers le client.
- ii. Des niveaux d'énergie appropriés alignés de manière appropriée avec ceux des couches actives voisines pour une injection efficace de porteurs de charge permettant d'atteindre une basse tension de fonctionnement.
- iii. De bonnes propriétés de transport de porteurs de charges et équilibrées pour les processus de recombinaison trou-électron.
- iv. Bonne stabilité thermique et morphologique pour la méthode de dépôt sous vide afin de prolonger la durée de vie opérationnelle du dispositif.

#### **I-5) Structure du zircon ThGeO<sub>4</sub>**

La structure zircon du ThGeO<sub>4</sub> est quadratique cristallisant dans l'espace group (I4<sub>1</sub>/amd, Z = 4) (voir Fig.I-6). Elle peut être décrite comme hautement ionique ou chaque atome Th est lié à huit atomes d'Oxygène tandis que chaque atome Ge est lié à quatre atomes d'Oxygène, et de sorte que chaque atome d'oxygène O est lié à deux atomes de Th et un des atomes de Ge. Il peut être considéré comme un réseau de

dodécaèdres  $\text{ThO}_8$  et dodécaèdres  $\text{GeO}_4$  à partage de bord alterné, où les tétraèdres forment des chaînes parallèles à l'axe  $c$ .

La direction O–O des deux atomes O est située dans le même  $z$ , et dans des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  qui sont alignés sur les axes  $a$  et  $b$ . les atomes d'oxygènes forment ainsi un bisdisphenoids [2]. L'unité primitive de la cellule a deux unités  $\text{ThGeO}_4$ . Les sites des cations Th et Ge ont une symétrie de point  $S_4$ , et le cristal à un centre d'inversion, tandis que les sites O ont une seule symétrie ponctuelle triviale.

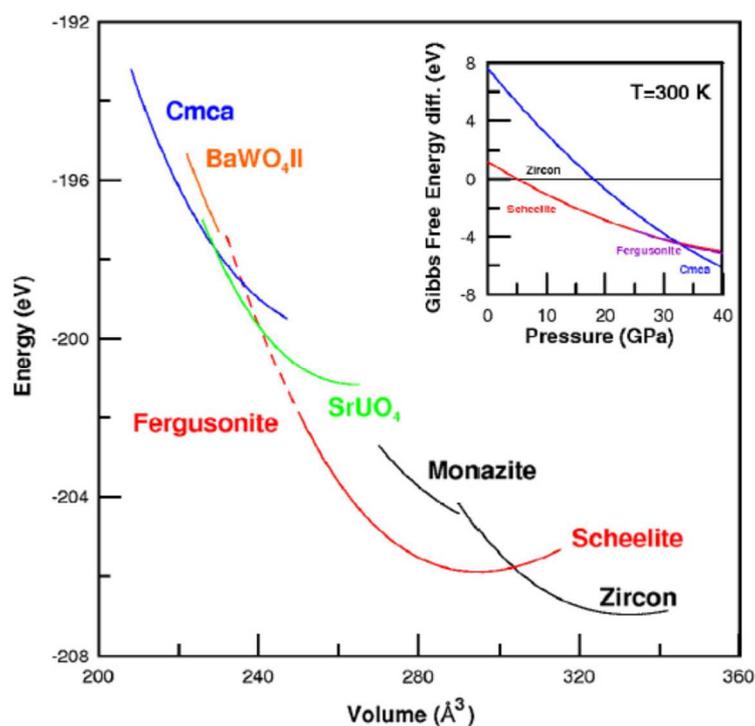


**Fig.I-6** : Structure zircon du  $\text{ThGeO}_4$ .

### **I-6) Effet de la pression sur les structures hôtes $\text{ABO}_4$**

Même si la capacité d'être un hôte pour être activé après avoir substitué ou dopé un cation de terre rare dans le  $\text{ThGeO}_4$  est attrayante, le comportement qui nous a attiré lors de l'étude du  $\text{ThGeO}_4$  est son comportement sous l'application d'une pression. En fait, cette tendance a déjà été étudiée pour d'autres structures de type zircon. Par exemple, lors de la compression hydrostatique, la plupart des orthovanadates à structure zircon subissent une transition selon la séquence zircon  $\rightarrow$  scheelite (groupe d'espace :  $I41/a$ ,  $Z = 4$ ) [10–15]. De même, l'expérience montre que des composés comme le  $\text{CeVO}_4$  et  $\text{PrVO}_4$  subissent plutôt des transitions de phases selon une autre

séquence et cela de la structure zircon à la monazite (groupe d'espace :  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) [15-17]. Et aussi, dans les phosphates, les arséniates et chromates subissent soit des transitions zircon à scheelite, soit de zircon à monazite [18-21]. Dans de nombreux matériaux, avec de telle transition ont été découverts au moyen de mesures à Raman haute pression (H.P) [22,23]. Les calculs *ab initio* ont également contribué à la compréhension des propriétés mécaniques et structurales d'oxydes de type zircon [24]. Un exemple de ces études est l'étude du  $TbVO_4$  (voir fig.I-7). Dans ce composé, les analyses expérimentales et la théorie ont trouvé des transformations de la structure zircon vers la monazite à une pression de 9.5 GPa ainsi que d'autres transformations à hautes pressions [22,23].



**Fig.I-7** : Evolution des courbes énergie-volume calculées pour le  $TbVO_4$  [26]. Depuis les courbes d'énergie totale de structures de scheelite et de fergusonite se chevauchent, on remarque que la plage de stabilité phase scheelite (phase fergusonite) utilise une ligne solide (pointillée). L'encart montre les différences d'énergie libre de Gibbs par rapport à la phase de zircon. Différentes structures candidates sont indiquées dans le plot.

Le  $\text{TbVO}_4$  subit aussi une transition de la structure zircon à la scheelite à 6.5 GPa [13,25]. De plus, une seconde transition de la fergusonite à forme monoclinique à la scheelite (groupe d'espace :  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ) a récemment été rapportée [13]. Tous ces faits montrent que les oxydes  $\text{ABO}_4$  de type zircon peuvent suivre différentes séquences structurales à haute pression, et cela en fonction du choix de cations A et B et le rapport de rayon A/ B [24]. Ce qui rend les études complémentaires de ces transitions à hautes pressions nécessaires pour mieux comprendre leur comportement. Une raison supplémentaire pour explorer le polymorphisme à haute pression du  $\text{ThGeO}_4$  est une éventuelle transformation de la phase scheelite vers une autre de type fergusonite (Z-S-F). Celle-ci serait intéressante pour l'analyser. En particulier, à cause de la relation groupe-sous-groupe impliquée dans la transformation ( $I4_1/amd \rightarrow I4_1/a \rightarrow I2/a$ ). De plus, étant donné les relations de symétrie entre les trois structures cristallines, il serait intéressant pour la théorie d'explorer les mécanismes de transition et d'essayer d'établir une coordonnée de transformation capable pour surveiller la séquence Z-S-F.

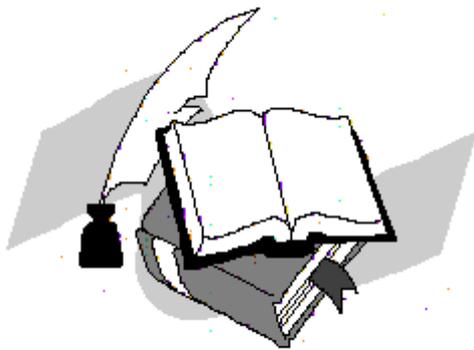
## References

- [1] Bose P. P., Mittal R., Chaplot S. L. et al., Thermal Expansion In Zircon And Scheelite Phases Of ThGeO<sub>4</sub> By X-ray Diffraction And Lattice Dynamics, In *AIP Conference Proceedings*, **361**, 1313 (2010).
- [2] Errandonea D. and Manjon F. J., Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX<sub>4</sub> scintillating crystals, *Progress in Materials Science*, **53**, 711 (2008).
- [3] Shwetha G., Kanchana V. and Ramesh Babu K. et al., High-pressure structural stability and optical properties of scheelite-type ZrGeO<sub>4</sub> and HfGeO<sub>4</sub> X-ray phosphor hosts, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 4325 (2014).
- [4] Annenkov A. A., Korzhik M. V. and Lecoq P., Lead tungstate scintillation material, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **490**, 30 (2002).
- [5] Paski E. F. and Blades M. W., Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy, *Analytical Chemistry*, **60**, 1224 (1988).
- [6] Faure N., Borel C. and Couchaud, M. al., Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO<sub>4</sub> and NaGd (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Applied Physics B*, **63**, 593 (1996).
- [7] Rösler H. J. *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 5<sup>ème</sup> éd (1991).
- [8] Panchal V., Errandonea D. and Segura A. et al., The electronic structure of zircon-type orthovanadates: Effects of high-pressure and cation substitution, *Journal of Applied Physics*, **110**, 043723 (2011).
- [9] Errandonea D., Lacomba-Perales R. and Ruiz-Fuertes, J. et al., High-pressure structural investigation of several zircon-type orthovanadates, *Physical Review B*, **79**, 184104 (2009).
- [10] Panchal V., Manjón F. J. and Errandonea, D. et al., High-pressure study of ScVO<sub>4</sub> by Raman scattering and ab initio calculations, *Physical Review B*, **83**, 064111 (2011).
- [11] Manjón F. J., Rodríguez-Hernández P. and Muñoz A. et al., Lattice dynamics of YVO<sub>4</sub> at high pressures, *Physical Review B*, **81**, 075202 (2010).

- [12] Rao R., Garg A. B. and Sakuntala T. et al., High pressure Raman scattering study on the phase stability of LuVO<sub>4</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 1879 (2009).
- [13] Errandonea D., Kumar R. S. and Achary S. N et al., In situ high-pressure synchrotron x-ray diffraction study of CeVO<sub>4</sub> and TbVO<sub>4</sub> up to 50 GPa. *Physical Review B*, **84**, 224121 (2011).
- [14] Garg A. B., Rao R. and Sakuntala T. et al., Phase stability of YbVO<sub>4</sub> under pressure: In situ x-ray and Raman spectroscopic investigations, *Journal of Applied Physics*, **106**, 063513 (2009).
- [15] Panchal V., López-Moreno S. and Santamaría-Pérez D. et al., Zircon to monazite phase transition in CeVO<sub>4</sub>: X-ray diffraction and Raman-scattering measurements. *Physical Review B*, **84**, 024111 (2011).
- [16] Errandonea D., Achary S. N. and Pellicer-Porres J. et al., Pressure-induced transformations in PrVO<sub>4</sub> and SmVO<sub>4</sub> and isolation of high-pressure metastable phases, *Inorganic chemistry*, **52**, 5464 (2013).
- [17] Garg A. B., Shanavas K. V. and Wani B. N. et al., Phase transition and possible metallization in CeVO<sub>4</sub> under pressure, *Journal of Solid State Chemistry*, **203**, 273 (2013).
- [18] Lacombe-Perales R., Errandonea D. and Meng Y. et al., High-pressure stability and compressibility of APO<sub>4</sub> (A= La, Nd, Eu, Gd, Er, and Y) orthophosphates: An x-ray diffraction study using synchrotron radiation, *Physical Review B*, **81**, 064113 (2010).
- [19] Zhang F. X., Wang J. W. and Lang M. et al., High-pressure phase transitions of ScPO<sub>4</sub> and YPO<sub>4</sub>, *Physical Review B*, **80**, 184114 (2009).
- [20] Zhang F. X., Lang M. and Ewing R. C. et al., Pressure-induced zircon-type to scheelite-type phase transitions in YbPO<sub>4</sub> and LuPO<sub>4</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 2633 (2008).
- [21] Errandonea D., Kumar R. and Lopez-Solano J. et al., Experimental and theoretical study of structural properties and phase transitions in YAsO<sub>4</sub> and YCrO<sub>4</sub>. *Physical Review B*, **83**, 134109 (2011).
- [22] Tatsi A., Stavrou E. and Boulmetis Y. C. et al., Raman study of tetragonal TbPO<sub>4</sub> and observation of a first-order phase transition at high pressure, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 425216 (2008).
- [23] López-Solano J., Rodríguez-Hernández and P. and Muñoz A. et al., Theoretical and experimental study of the structural stability of TbPO<sub>4</sub> at high pressures. *Physical Review B*, **81**, 144126 (2010).

- [24]** Huang Z., Zhang L. and Feng J. et *al.*, Electronic, elastic and optical properties of zircon GdVO<sub>4</sub> investigated from experiments and LSDA+ U. *Journal of Alloys and Compounds*, **538**, 56 (2012).
- [25]** Duclos S. J., Jayaraman A. and Espinosa, G. P. et *al.*, Raman and optical absorption studies of the pressure-induced zircon to scheelite structure transformation in TbVO<sub>4</sub> and DyVO<sub>4</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **50**, 769 (1989).
- [26]** Errandonea D., Manjón F. J. and Muñoz, A. et *al.*, High-pressure polymorphs of TbVO<sub>4</sub>: A Raman and ab initio study, *Journal of Alloys and Compounds*, **577**, 327 (2013).

# *Elément de théorie de la D.F.T*



## II-1) Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste

### II-1-1) Equation de Schrödinger

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué par  $N$  électrons positionnés en  $\{\vec{r}_i\}$ , et  $M$  noyaux atomiques positionnés en  $\{\vec{R}_j\}$ . En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps.

$$\widehat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.1})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(T + U + V + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.2})$$

Où l'on définit les termes comme suit :

- Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (\text{II.3})$$

- Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i < k} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < k} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.4})$$

- Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

- Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (\text{II.6})$$

Où  $\vec{R}$  est le vecteur-position du noyau et  $Z$  la charge nucléaire.

- Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.7})$$

Où les  $\{\vec{R}_k\}$  sont les vecteurs-positions des noyaux et  $Z_k$  leur charge nucléaire.

- Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i<j}^N W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.8})$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

### II-1-2) Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit

bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation dite de Born-Oppenheimer.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (II.1) exige des moyens encore inexistantes aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (II.2) : où  $E$  est l'énergie de l'état fondamental, décrite par  $\Psi$ . D'autre part, les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas elle a seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [1], qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. À chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi\{\vec{r}_i\} = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.9})$$

En exprimant  $\Psi$  à l'aide d'un déterminant de Slater [2], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes,

dites d'interaction de configurations (C.I, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction  $\Psi$  à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (D.F.T), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la D.F.T sont bâtis.

## II-2) Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la D.F.T, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la D.F.T pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références [3,4].

La D.F.T s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [5]. On peut résumer la démarche de la mécanique quantique en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel  $V$  on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable.

$$v(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (\text{II.10})$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (\text{II.11})$$

Quand bien même, la fonction d'onde contiendrait a la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à  $6(N+M)$  variables (en tenant compte des variables de spins). Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement couteux en temps de calcul et en précision. Le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) va nous assurer que pour l'état fondamental  $\psi_0$ , la relation entre la densité fondamentale  $\rho_0$  et le potentiel est bijective, c'est à dire que l'on a en plus :

$$\rho_0(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow V(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ .
- Pour un potentiel  $V$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité  $\rho$  [6,7]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [8] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation [9]. Elle comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique  $T_e$  de manière exacte.

- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité  $\rho(r)$ , de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des « corrections » aux autres termes.

Si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les  $N_{occ}$  états occupés.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = 1 \quad (\text{II.13})$$

Où  $f_i$ , qui peut être fractionnaire [10], est  $N_{occ}$  le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$ .

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (II.13) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [11] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

Où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ), avec  $N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow} = N_e$

Dans le cas où la position des  $N_a$  noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = T_e^0 + E_H - E_{ext} \quad (\text{II-15})$$

avec

$$T_e^0 = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \psi_i \rangle \quad (\text{II-16})$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II-17})$$

$$E_{ext} = \int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-18})$$

Où  $T_e^0$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction,  $E_H$  désigne le terme de Hartree,  $E_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons. Les termes  $Z_I$  et  $Z_J$  désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [12,13] :

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_{xc} \quad (\text{II-19})$$

$$E_{tot}^{KS} = \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (\text{II-20})$$

avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.21})$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad (\text{II.22})$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Dans les équations (II.20),  $\epsilon_i$  représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  devient  $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ , et pour chaque valeur  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$  du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (\text{II.24})$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'ortho-normalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{II.25})$$

La somme des trois termes  $V_H + V_{ext} + V_{xc}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité dans tous les autres points de l'espace et que sa détermination est loin d'être une opération triviale.

Le problème connu sous le nom de self-interaction, qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes, est aussi un point important à mentionner. Du fait que la densité amalgame tous les électrons, le terme de Hartree de l'énergie (éq. (II.15)) contient des termes en trop : tout se passe comme si chaque électron était en interaction coulombienne avec lui-même, en plus des autres. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas [14], mais pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [15].

À ce stade, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation, sur lequel nous allons maintenant porter notre attention.

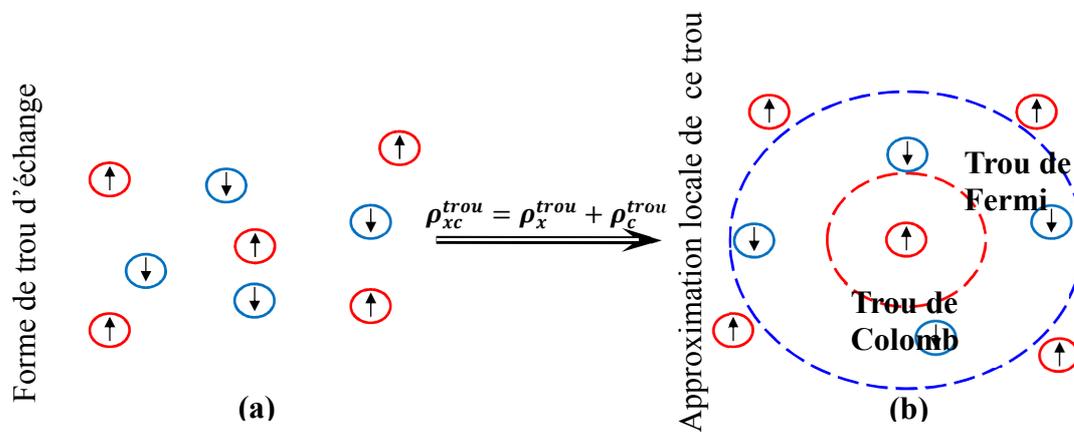
### II-3) Échange et corrélation

#### II-3-1) Position du problème

Le principe de Pauli est illustré par un espace (dont la forme reste à définir, mais qu'on le peut considérer comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi, c'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à  $(\pm \frac{1}{2})$  est exclue. Ce trou accompagne l'électron lors de son déplacement et rend compte de l'échange (c.à.d que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment), ceci influe sur l'énergie par une petite quantité appelée énergie d'échange  $E_x$ . Un trou de corrélation doit être imaginé pour

les électrons de spin opposé car les mouvements des électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes.

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange et de corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit.



**Fig. II.1 :** (a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou

La densité électronique, puis qu'elle est définie à partir d'un point de vue de type particules indépendantes, ne suffit pas pour étudier en détail les effets d'échange-corrélation. Pour cela, il faut également s'intéresser à la densité de paires, qui peut être vue comme la probabilité de trouver deux électrons en interaction dans deux éléments de volume donnés. On peut la définir de la manière suivante :

$$\rho_2(r, r') = \rho(r)\rho(r') \left(1 + f(r, r')\right) \quad (\text{II.26})$$

La fonction  $f$  est appelée facteur de corrélation et traduit le fait que les électrons interagissent. Le cas  $f(r, r') = 0$  correspond à l'absence d'interaction et conduit à

l'apparition du problème de self-interaction, puisque  $\rho_2$  se somme alors à  $N_e^2$  au lieu de  $N_e(N_e - 1)$  (qui correspond au nombre d'interactions entre électrons possibles).

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de trois sortes. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit, et se manifeste au niveau de la densité de paires par la relation  $\rho_2(r, r') = 0$ . Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. Il est à noter qu'il n'a pas lieu pour des électrons de spin opposé. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant  $\Psi$ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation. Pour être correctement pris en compte, ce dernier nécessite l'utilisation d'un grand nombre de déterminants de Slater pour décrire la fonction  $\Psi$ . Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

Afin d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale et le potentiel effectif, la D.F.T s'est dotée d'un outil très pratique : le trou d'échange-corrélation. Il sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Il est défini par l'expression :

$$h_{xc}(r, r') = \frac{\rho_2(r, r')}{\rho(r)} - \rho(r') \quad (\text{II.27})$$

où le premier terme représente la probabilité conditionnelle (notée  $P(r'|r)$  dans la suite) de trouver un électron en  $r'$  sachant qu'il y en a déjà un en  $r$ . Puisqu'il traduit une diminution de la densité électronique, le trou d'échange-corrélation est habituellement négatif.

Par définition, le trou d'échange-corrélation vérifie la relation suivante :

$$\int dr' h_{xc}(r, r') = -1 \quad (\text{II.28})$$

Puisqu'il est censé de corriger le problème de self-interaction; la distribution de charge du trou contient en effet exactement un électron. Cette règle montre par ailleurs que plus le trou est profond, et plus il est localisé [16]. Tout se passe en fait comme si un électron «creusait un fossé» autour de lui afin d'empêcher les autres d'approcher.

Pour déterminer de quelle manière l'énergie d'échange-corrélation est reliée à ce trou, il faut revenir à la définition de l'énergie d'interaction électrostatique :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_2(r, r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.29})$$

Soit en fonction de  $h_{xc}$  :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)h_{xc}(r, r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.30})$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie de Hartree. Le deuxième terme, qui correspond exactement à l'énergie d'échange-corrélation, peut être vu comme l'interaction de chaque électron avec la distribution de charge de son trou d'échange-corrélation, et prend en compte tous les effets énumérés précédemment. L'intérêt du trou d'échange-corrélation apparaît dès lors évident : mieux on connaît ses caractéristiques, et plus les modèles développés s'approchent de la réalité.

L'approche conventionnelle consiste à traiter séparément l'échange et la corrélation. À cet effet,  $h_{xc}$  est divisé en deux contributions :

$$h_{xc}(r, r') = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r, r') + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r, r') \quad (\text{II.31})$$

$h_x$  Désigne la partie échange,  $h_c$  la partie corrélation et les  $\sigma_i$  correspondent aux spins considérés. La raison d'être de cette séparation est purement pratique : le premier terme  $r_x'$ , peut être obtenu dans l'approximation de Hartree-Fock.

De plus, de par son origine (l'antisymétrie de  $\Psi$ ), ce terme est prédominant, et par la définition même de la probabilité conditionnelle  $P(r'|r)$ , on a :

$$\int dr' h_x(r, r') = -1 \quad (\text{II.32})$$

Ce qui signifie que la correction à la self-interaction est apportée par le trou d'échange. On peut aussi ajouter que la distribution de charge qui lui est associée possède a priori une symétrie relativement basse, puisque sa forme dépend de la densité électronique. Le trou de corrélation  $h_c$  possède des caractéristiques différentes. À cause des équations (II.28, II.32), il vérifie nécessairement :

$$\int dr' h_c(r, r') = 0 \quad (\text{II.33})$$

Par conséquent, et contrairement à  $h_x$  qui est toujours négatif,  $h_c$  va changer de signe lorsqu'on va s'éloigner des électrons. Il va être négatif aux abords des électrons, puisque l'interaction coulombienne présente un caractère répulsif, mais va changer de signe, une ou plusieurs fois, à partir d'une certaine distance, afin d'assurer la nullité de l'intégrale. Il est important de noter que ni le trou d'échange, ni le trou de corrélation n'ont une signification physique. Seul le trou d'échange-corrélation total correspond à un concept physique [17].

Dans l'approche de Kohn-Sham, la correction d'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation. Cette opération est accomplie en « connectant » le système d'électrons sans interaction avec le système réel. Dans ce but, l'interaction coulombienne est paramétrée :

$$V_H^\lambda = \int dr \rho(r') \frac{\lambda}{|r-r'|} \quad (\text{II.34})$$

Et on fait varier progressivement le paramètre d'interaction  $\lambda$  de 0 jusqu'à 1. Pour connexion adiabatique. On peut ensuite se servir de cette connexion pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \int_0^1 dE_{xc}^\lambda = \int_0^1 d\lambda \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^\lambda(r, r')}{|r-r'|} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.35})$$

avec

$$h_{xc}^-(r, r') = \int_0^1 d\lambda h_{xc}^\lambda(r, r') \quad (\text{II.36})$$

Tout ceci nous donne un schéma de principe pour déterminer les termes d'échange-corrélation, puisque la connaissance de  $h_{xc}^-$  nous mène directement à l'énergie, puis au potentiel d'échange-corrélation. La détermination **ab initio** du trou d'échange-corrélation n'est malheureusement possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation doit donc reposer sur un certain nombre d'approximations [9]. En pratique, on pourra se servir de la sommation de l'équation (II.36) pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble a priori beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électron). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe.

### II-3-2) Approximation de la densité locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à  $E_{xc}$  qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham (K.S), qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée est l'approximation de la densité locale (L.D.A, Local

Densité Approximation, ou L.S.D.A, Local Spin-Densité Approximation) est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (V.Q.M.C, Variationnel Quantum Monte-Carlo) [18]. C'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.37})$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [19,20]. Les valeurs  $\epsilon_{xc}$  ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la L.D.A est étonnamment efficace et donne de très bons résultats.

### II-3-2-1) Schéma de para métrisation de la L.S.D.A

Dans la L.S.D.A, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes : la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, mais l'énergie de corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo [18] ou dynamique moléculaire. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paras métrisations ont été proposés depuis le début des années 70. Les plus anciens sont celles de Dirac [21], Wigner [22], Von Barth et hedin [23,24], S. H. Vosko *et al.* [25]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [14], et de J. P. Perdew et Y. Wang [20]. Dans cette dernière, qui est la

plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [18].

On peut faire la description d'un schéma de para métrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [23, 24], qui ont fourni un des premiers schémas pour l'énergie, où la formulation de l'énergie d'échange est celle pour un gaz de spin polarisé :

$$E_x = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[ \rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4} \right] \quad (\text{II.38})$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité  $\rho$  varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. Mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La L.D.A donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction.

Il a été également noté que :

- ✓ Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent.
- ✓ Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la L.D.A sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes

finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé. Puisque, mis à part le gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la D.F.T.

### II-3-3) Approximation du gradient généralisé

#### II-3-3-1) La G.G.A

La manière la plus « naturelle » d'améliorer la L.D.A est d'introduire des termes en gradients  $\nabla\rho(r)$  dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation à fin d'améliorer la vision locale de la densité. Ce type d'expansion donnant ce qu'on appelle la G.E.A (Gradient Expansion Approximation). Dans ce cas, la L.D.A peut être considérée comme le premier terme dans le développement de Taylor de l'énergie d'échange et de corrélation en termes de la densité électronique  $\rho(r)$ , Cette approximation aurait dû améliorer les résultats obtenus par la L.D.A. En réalité, la mise en œuvre de cette approximation a abouti à des résultats désastreux, souvent moins bons que la L.D.A elle-même! La raison en est que ce développement a fait perdre toute signification physique aux trous échange-corrélation : les règles de somme n'étaient plus vérifiées et le trou d'échange pouvait devenir positif [26].

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \int B_{xc}[\rho(r)]|\nabla\rho(r)|^2dr + \dots \quad (\text{II.39})$$

Ces problèmes ont été contournés, d'une part en mettant à zéro tous les termes issus de la G.E.A qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées approximations de gradient généralisé (G.G.A, Generalized Gradient Approximations). Ceci a permis d'introduire une correction non locale et donner une combinaison entre les termes locaux et un gradient<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première).

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.40})$$

Ou encore

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.41})$$

Pour la convenance, nous donnons seulement la partie d'échange (qui représente la plus grande partie de l'énergie d'échange et de corrélation) des fonctionnelles. Nous écrivons d'abord la fonction d'énergie d'échange de la G.G.A sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F[s(r)] d^3r \quad (\text{II.42})$$

Où  $F(s)$  est le facteur de perfectionnement avec  $s = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

Dans le cas de la L.D.A  $F(s) = 1$ , qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons. Le développement de la G.G.A a fait introduire le terme du facteur de perfectionnement qui est différent de 1. Perdew et Wang [20] ont exprimé analytiquement le facteur  $F(s)$  de la partie d'échange donné comme suite :

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (\text{II.43})$$

Ensuite Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) [26] ont développé une nouvelle forme analytique du facteur  $F(s)$  de la partie d'échange plus simplifiée donnée comme suite :

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\vartheta}{\kappa} s^2} \quad (\text{II.44})$$

Avec  $\kappa = 0.804$  et  $\vartheta = 0.21951$ , et plus récemment Z. Wu et R. E. Cohen [27] ont proposé une forme du facteur  $F(s)$  comme celle donnée par G.G.A-P.B.E et sans modifiant la fonction de l'énergie d'échange :

$$F^{WC}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{x}{\kappa}} \quad (\text{II.45})$$

Où  $\kappa = 0.804$ ,  $x = \frac{10}{80} s^2 + \left(\vartheta - \frac{10}{80}\right) s^2 e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4)$ ,  $\vartheta = 0.21951$

et  $c = 0.0079325$ .

Comme nous l'avons déjà évoqué, les corrections du terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles au terme d'échange. De plus, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants.

### II-3-3-2) Fonctionnelle Heyd-Scuseria-Ernzerhof (H.S.E06)

Contrairement à l'approche hybride locale, la fonctionnelle hybride pure est appliquée à tous Électrons. L'équation relative est alors similaire à la précédente :

$$E_{xc}^{full} = E_{xc}^{SL} + \alpha(E_x^{HF} - E_x^{SL}) \quad (\text{II.46})$$

Cependant, un tel calcul est alors plus ou moins coûteux. Une solution pour améliorer l'efficacité de ces calculs hybrides purs est de considérer seulement la partie à courte portée d' $E_x^{HF}$  et  $E_x^{SL}$ . De telles méthodes sont appelées fonctionnelles hybrides "écranées". Ici, nous avons utilisé la fonctionnelle de densité hybride "screened", appelée H.S.E (Heyd Scuseria Ernzerhof), tel qu'implémentée dans le code **VASP**. Principalement, les calculs conventionnels de type H.S.E (HSE06) sont effectués, où 25% de l'échange P.B.E-G.G.A à courte portée,  $E_{ex}^{PBE,SR}$  est remplacé par 25% d'échange à court terme de H.F ( $\alpha$ )  $E_{ex}^{HF,SR}$ , en gardant 100 % de la partie de corrélation P.B.E-G.G.A  $E_{cor}^{PBE}$ . Donc l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{HSE06}$  est donnée par :

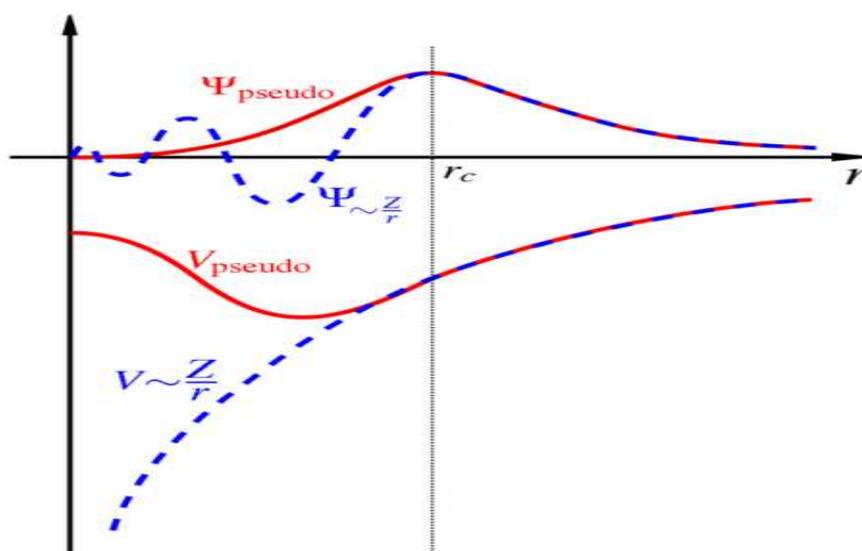
$$E_{xc}^{HSE06} = E_{ex}^{PBE,LR}(\mu) + 1/4 E_{ex}^{HF,SR}(\mu) + 3/4 E_{ex}^{PBE,SR}(\mu) + E_{cor}^{PBE} \quad (\text{II.47})$$

Où  $\mu$  est le paramètre de séparation à portée écranée entre les interactions à longue portée (L.R) et à courte portée (S.R).

### II-3-3-3) Pseudopotentiels

Les électrons de valence dans un solide ou une molécule sont les seuls participants à la liaison chimique, par conséquent aux diverses propriétés qui en résultent. Ainsi, les électrons de cœur peuvent être remplacés par un potentiel effectif, dit pseudopotentiel qui agira ensuite sur les électrons de valence des systèmes étudiés.

Le principe consiste à remplacer le potentiel nucléaire (divergent de manière coulombienne en  $r = 0$ ) par un potentiel dont les premières valeurs propres coïncident avec les états de valence qui seraient obtenus avec un calcul "tous électrons". Les fonctions d'onde de valence sont développées sur un nombre réduit d'ondes planes impliquant un temps de calcul considérablement réduit. Les travaux [28, 29, 30] sont le début de développement de cette idée. L'utilisation d'un pseudopotentiel permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique mais cela permet aussi dans le cas de méthodes basées sur un développement en ondes planes de définir des potentiels plus "doux" qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier. Hors la région du cœur ionique délimitée par  $r_c$  (Figure II.1), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont dite, dans le cadre du modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence «tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs  $\vec{K}$  très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux ».



**Fig. II.1 :** Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons ( $\Psi(r)$ ) et du potentiel de cœur ( $V(r)$ ) par une pseudofonction d'onde ( $\Psi_{\text{pseudo}}(r)$ ) et un pseudopotentiel ( $V_{\text{pseudo}}(r)$ ), respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation, permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles.

Plusieurs approches ont été proposées pour construire des pseudopotentiels efficaces numériquement, précis, transférables que possible et minimisant le coût du calcul numérique tout en conservant la précision des calculs et les propriétés physiques de la région de valence. Le pseudopotentiel dit à norme conservée a été proposé par Hamann et al. en 1979 [31]. Son principe est que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudofonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car la conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau. Il existe un autre type de pseudopotentiels, dits ultra-doux (ultra-soft), consiste à supprimer la condition de conservation de la charge dans la région de cœur. La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [32]. Leur avantage principal est la convergence plus rapide par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée avec un nombre d'ondes planes inférieures et une énergie de coupure également inférieure.

#### II-3-3-4) Méthode A.P.W (Projector Augmented Wave)

En 1994 Blöchl a conçu la méthode A.P.W (Projector Augmented Wave) [33]. L'idée de cette méthode est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. Elle combine les principes de base des pseudopotentiels et des méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (Linear Augmented Plane Waves (L.A.P.W)). Ensuite Kresse et Joubert en 1999 l'ont développé et ont introduit dans le code **VASP**.

La méthode A.P.W est adaptée particulièrement pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides, et pour les systèmes magnétiques. L'approche A.P.W adopte deux types de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'ondes planes dans la région interstitielle. Donc l'espace est séparé en deux zones. Cette séparation est faite à cause du comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière

satisfaisante. Contrairement à l'intérieur du cœur, il existe un nombre important dans un faible volume. Les oscillations rapides des fonctions d'onde impliquent de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. Par conséquent, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde défavorisant l'utilisation des ondes planes. On est donc amené à décrire de façon déférente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- À l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne. La méthode A.P.W version U.S-P.P est implémentée dans le programme **VASP** incluant une base de pseudopotentiels de type A.P.W pour chaque élément.

La fonction d'onde est réécrite de la façon suivante :

$$|\psi \rangle = |\psi^{ps} \rangle - \sum_i |\phi_i^{ps} \rangle c_i + \sum_i |\phi_i \rangle c_i \quad (\text{II.48})$$

Où  $\sum_i |\phi_i^{ps} \rangle c_i$  est le développement du  $|\psi^{ps} \rangle$  sur une base de pseudo ondes partielles et  $\sum_i |\phi_i \rangle c_i$  est le développement du  $|\psi \rangle$  sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume  $\Omega_{\vec{R}}$  autour des sites atomiques repérés par  $\vec{R}$ . Les coefficients  $c_i$  sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$ :

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle - \sum_i |\phi_i \rangle \quad (\text{II.49})$$

Au final la fonction d'onde exacte  $|\psi \rangle$  s'exprime en fonction de la pseudo-fonction  $|\psi^{ps} \rangle$  par :

$$|\psi \rangle = |\psi^{ps} \rangle - \sum_i (|\phi_i \rangle - |\phi_i^{ps} \rangle \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle) \quad (\text{II.50})$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets :

1. Les ondes partielles  $|\phi_i\rangle$ , obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques  $\varepsilon_i$  et qui sont orthogonales aux fonctions du cœur.
2. La pseudo-onde partielle  $|\phi_i^{ps}\rangle$  qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur.
3. La fonction de projection  $|p_i\rangle$  de chaque onde partielle, localisée dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  et qui satisfait à la relation  $\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{ij}$

### II-3-3-5) Le code de calcul VASP et sa mise en œuvre

Le choix du code **VASP** repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes avec des pseudopotentiels A.P.W qui sont efficaces dans le cas des métaux de transition. Par ailleurs, le **VASP** est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes.

Le **VASP** utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus à Ceperly et Adler [18]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew et Zenger [14]. Les variations locales de la densité sont prises en compte en ce qui nous concerne par une fonctionnelle [20].

Les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt et ceux de P.A.W. Les fonctions d'ondes développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans **VASP**, la méthode de Monkhorst et Pack [34] est utilisée. Dans le **VASP**, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn et Sham. Pour la diagonalisation de

l'hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [35]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [36] et gradients conjugués [37].

## **Conclusion**

Nous avons présenté dans cette partie la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique basée sur le formalisme de la D.F.T (Théorie Fonctionnelle de la Densité). Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code **VASP**. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

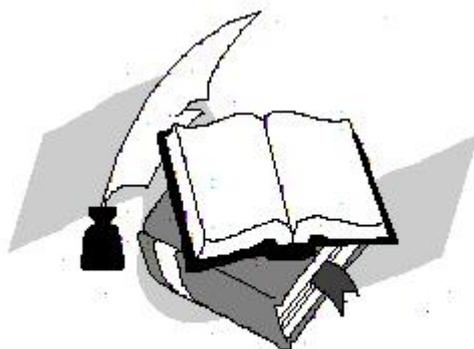
## Références

- [1] ARTREE D.R. H., The wave mechanics of an atom with a Non-Coulomb centre field, *Proc. Cambridge philos. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [2] Slater J. C., A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical review*, **81**, 385 (1951).
- [3] Cottenier S., Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, **4**, 41 (2002).
- [4] Rocquefelte X., Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, *Thèse de doctorat*, Université de Nantes- France (2001).
- [5] Hohenberg P. and Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **136**, B864, (1964).
- [6] Kohn W. and Sham L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, **140**, A1133 (1965).
- [7] Thomas L. H., The calculations of Atomic Fields, *Proc. Camb, Phil, Soc*, **23**, 542. (1927).
- [8] Fermi E., Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta de l'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**, 602 (1927).
- [9] Jones R. O. and Gunnarsson O., The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics*, **61**, 689 (1989).
- [10] Slater J. C., Mann J. B. and Wilson T. M. et al., Nonintegral occupation numbers in transition atoms in crystals, *Physical Review*, **184**, 672 (1969).
- [11] Singh D. J., Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, *Kluwer academic. Publishers*, Boston, USA (1994).
- [12] Kohn, W. and Sham, L. J, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, **140**, A1133 (1965).
- [13] Sham L. J. and Kohn W, One-particule properties of an inhomogeneous interacting electron gas, *Phys. Rev.*, **1745**, 561 (1966).

- [14] Perdew J. P. and Zunger A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, **23**, 5048 (1981).
- [15] Becke A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A*, **38**, 3098 (1988).
- [16] Burke K., Perdew J. P. and Levy M., Improving energies by using exact electron densities, *Physical Review A*, **53**, R2915 (1996).
- [17] Koch W., and Holthausen M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory, *WILEYVCH*, Verlag GmbH, Allemagne (2000).
- [18] Ceperley D. M. and Alder B. J., Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters*, **45**, 566 (1980).
- [19] Vosko S. H., Wilk, L. and Nusair M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of physics*, **58**, 1200 (1980).
- [20] Perdew, J. P. and Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, **45**, 13244 (1992).
- [21] Slater J.C, Quantum Theory of Matter, 2<sup>nd</sup> edition. McGraw-Hill (1964).
- [22] Wigner E., On the interaction of electrons in metals, *Physical Review*, **46**, 1002 (1934).
- [23] Hedin, L. and Lundqvist B. I., Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*, **4**, 2064 (1971).
- [24] Von Barth U. and Hedin L., A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i., *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **5**, 1629 (1972).
- [25] Vosko S. H. and Wilk L., Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals, *Physical Review B*, **22**, 3812 (1980).
- [26] Perdew J. P., Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, *Physical Review Letters*, **55**, 1665 (1985).
- [27] Wu Z. and Cohen R. E., More accurate generalized gradient approximation for solids, *Physical Review B*, **73**, 235116 (2006).
- [28] Kleinman L. and Phillips, J. C., Crystal potential and energy bands of semiconductors. i. self-consistent calculations for diamond, *Physical Review*, **116**, 880 (1959).

- [29]** Antončík E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method, *Journal of Physics and Chemistry of solids*, **10**, 314 (1959).
- [30]** Phillips J. C. and Kleinman L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Physical Review*, **116**, 287 (1959).
- [31]** Hamann D. R., Schlüter M. and Chiang C., Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, **43**, 1494 (1979).
- [32]** Vanderbilt D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical review B*, **41**, 7892 (1990).
- [33]** Blöchl P. E., Projector augmented-wave method, *Physical review B*, **50**, 17953. (1994).
- [34]** Monkhorst H. J. and Pack J. D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, **13**, 5188 (1976).
- [35]** Feynman R. P., Forces in molecules, *Physical Review*, **56**, 340 (1939).
- [36]** Pulay P., Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration, *Chemical Physics Letters*, **73**, 393 (1980).
- [37]** Press W. H., Flannery B. P. and Teukolsky S. A. et al., Numerical recipes, New Rochelle (1986).

# *Résultats & Discussions*



### III-1) Introduction

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été rapportés au cours de la dernière décennie sur le comportement des composés de type  $ABO_4$  sous l'effet de la pression [1-4]. Ces recherches stipulent que lors de la compression, quelques composés quadratiques de cette famille subissent des transitions structurelles vers des phases monocliniques. Cependant, plusieurs de ces structures de faible symétrie sont difficiles à caractériser par les expériences à base de diffraction de rayons X. Ces transformations à haute pression pourraient dépendre des conditions de contraintes dans la chambre de pression. Le germanite de thorium ( $ThGeO_4$ ) est un membre de la classe des composés  $ABO_4$ , ce dernier, possède dans les conditions ambiantes un polymorphisme assez intéressant. Il est connu que le  $ThGeO_4$  cristallise soit dans les structures quadratiques de type zircon (groupe d'espace :  $I4_1/amd$ ) ou celle de type scheelite (groupe d'espace :  $I4_1/a$ ) [5] (comme mentionné auparavant dans le chapitre I). Cependant, à haute pression, ce dernier est susceptible de se transformer lui aussi en une structure à faible symétrie

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à analyser ses propriétés sous deux conditions : à pression zéro et à des pressions qui excèdent les 40 GPa. Nous commencerons par présenter ses caractéristiques physiques, comme les propriétés dynamiques, structurelles, électroniques à pressions zéro. Et, dans une deuxième partie, nous verrons comment ces caractéristiques se comportent sous l'effet de la pression hydrostatique. Vue la structure un peu complexe du composé étudié, il nous a semblé important de faire une étude systématique avec un protocole bien établi.

Tout d'abord, une étude de la stabilité de ce dernier s'impose, dans le sens où l'investigation théorique requière un moyen pas trop couteux du coté calcule mais qui reste efficace, donnant des résultats convergent et fiables. Pour ce faire, tous nos calculs théoriques sur le composé  $ThGeO_4$  seront basés sur une approche *ab initio*. Ces calculs sont effectués par la D.F.T en utilisant le code **VASP** [6] basé sur des pseudos potentiels de type projecteur d'onde augmentée P.A.W (Projector Augmented Wave) [6].

Presque la plupart des tâches ont été effectuées via le cluster Espagnol Malta-Université de Oviedo-Spain (en collaboration avec le Pr OUAHRANI Tarik). Par un souci de compréhension et de bien faire les choses, quelques détails de calculs seront donnés le long de ce chapitre. Les effets d'échange-corrélation ont été traités par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [7]. Les méthodes fonctionnelles de densité hybride (HSE06) [8] de H.S.E (Heyd Scuseria Ernzerhof) ont également été utilisées pour obtenir une description précise des valeurs de bande interdite. Le système de Monkhorst-Pack a été utilisé pour l'intégration de la zone de Brillouin dans chacune de nos structures. Nous avons utilisé un maillage dense de points  $k$  pour obtenir une grande précision dans le calcul des énergies (environ 1 MeV par unité de formule) et des forces exercées sur les atomes. A chaque volume sélectionné, les structures considérées ont été complètement relaxées pour retrouver leur configuration d'équilibre grâce au calcul des forces et du tenseur de contrainte jusqu'à ce que les forces exercées sur les atomes soient inférieures à 0.004 eV/Å et à la déviation du tenseur de contrainte diagonale était inférieure à 1 Kbar. Pour la structure à zéro pression du composé  $\text{ThGeO}_4$ , l'énergie totale par atome a été convergée pour 1 MeV à l'aide d'une énergie de coupure de 500 eV.

### III-2) Le $\text{ThGeO}_4$ à pression zéro

La structure à l'équilibre du composé  $\text{ThGeO}_4$  et selon l'évidence expérimentale [1] existe dans la phase zircon espace de groupe numéro 141, et donne les paramètres suivants :

**Paramètres de réseau :**  $a=b= 7.2877 \text{ \AA}$  et  $c = 6.6170 \text{ \AA}$

Les positions Wyckoff sont représentés sur le tableau suivant:

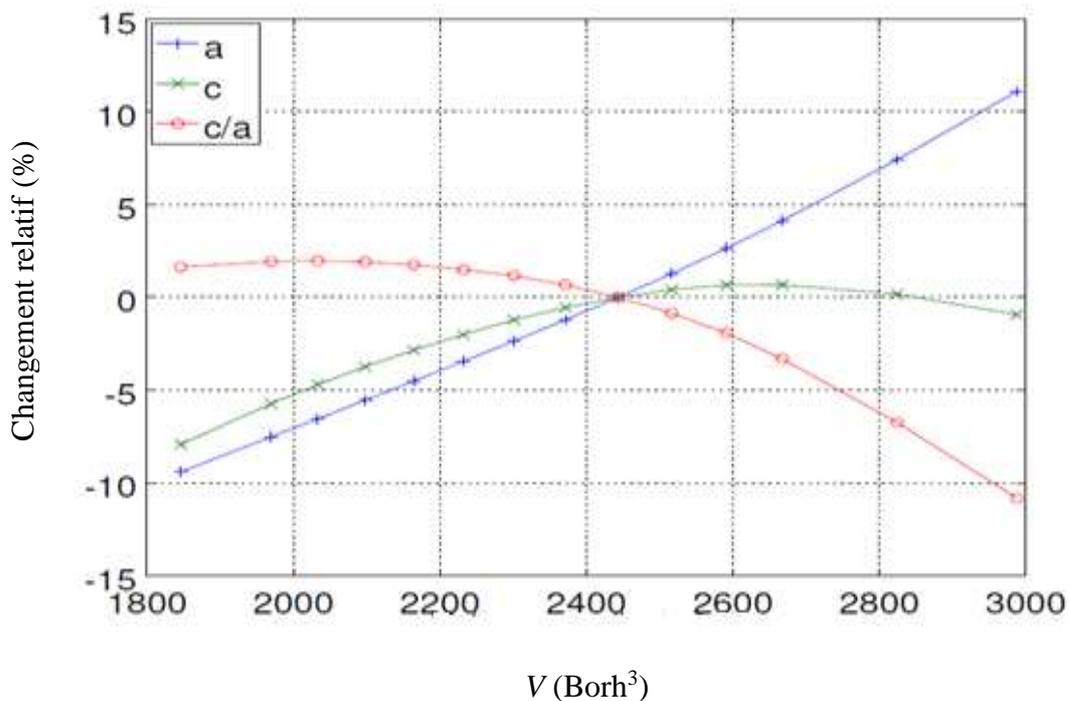
**Tableau III-1** : Les paramètres de la structure du composé de la phase zircon.

ID	Nom	Sym	x	y	z	D x	D y	D z	Occ	WP
48	Ge1	Ge	0.00000	0.75000	0.12500	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	4.00000
49	O1	O	0.00000	0.43335	0.69444	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	16.00000
50	Th1	Th	0.00000	0.25000	0.37500	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	4.00000

Due à la forme quadratique de la structure ; la structure d'équilibre requiert l'optimisation du rapport  $c/a$  et la relaxation des positions internes. Quatorze différents volumes en suivant une dilatation isotrope ont été optimisés. L'équation d'états de Murnaghan (equ. III-1) a été utilisée pour obtenir le module de rigidité  $B$  ainsi que les autres paramètres associés, est donnée par [9] :

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

où  $E$  l'énergie totale,  $E_0$  désigne l'énergie de l'état fondamental,  $B$  le module de compression,  $B'$  représente la dérivée première du module de compression,  $V$  le volume de la maille et  $V_0$  représente le volume initial de la maille.



**Fig.III-1** : Représentation du changement relatif des paramètres de maille et du rapport  $c/a$  en fonction de l'évolution du volume optimisé, cas de zircon du  $\text{ThGeO}_4$ .

Il est intéressant de regarder la variation relative du rapport  $c/a$  et des paramètres de mailles  $a$  et  $c$  en fonction du volume regroupée sur la figure (III-1). Nous pouvons voir que dans le régime de compression (c.-à-d.) pour des volumes plus petits que le volume d'équilibre de  $V_0=2371.5672$  Bohr<sup>3</sup>, la variation du rapport  $c/a$  est plutôt minimale, mais, elle est accentuée dans le régime de dilatation (le composé est susceptible d'une transformation majeure en fonction de la température). Les paramètres  $a$  et  $c$  suivent un comportement linéaire en fonction de la pression. Cependant, à un certain volume (ici  $V= \sim 2450$  Bohr<sup>3</sup>) la structure subisse une transformation inverse. Le paramètre de maille  $a$  devient très grand devant celui du paramètre de maille  $c$ . Cela stipule un changement de contrainte important le long de l'axe des  $c$ . Ce comportement sera aussi remarqué lorsque le composé sera soumis à des pressions plus élevées.

Les paramètres d'équilibre à pression 0GPa de la phase zircon sont donnés dans le tableau (III-2). La juxtaposition des résultats de propriétés structurelles disponibles nous amène à dire que nos calculs théoriques sont plutôt proche des résultats de la référence [10] et avec un écart raisonnable par rapport aux données des rayons X de la référence [11]. La surestimation de ces paramètres est tout de même plutôt faible (~6%) chose normale due à l'utilisation de la GGA-PBE.

**Tableau III.2** : Propriétés à l'équilibre du composé ThGeO<sub>4</sub> : constantes de réseau, rapport  $a$ ,  $c/a$ ,  $b/a$ , angle  $\beta$  et module de masse  $B$ . Nos résultats sont comparés à ceux de la référence [10] et données expérimentales de référence sur les rayons X [11].

Phase	$a$ (Å)	$c/a$	$b/a$	$\beta$	$B$ (GPa)
I41/amd à 0 GPa	7.29 <sup>a</sup>	0.91 <sup>a</sup>	1.00 <sup>a</sup>	90 <sup>a</sup>	150.40 <sup>a</sup>
	7.32 <sup>b</sup>	0.90 <sup>b</sup>	1.00 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	158.95 <sup>b</sup>
	7.23 <sup>c</sup>	0.90 <sup>c</sup>	1.00 <sup>c</sup>	90 <sup>c</sup>	172.49 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> ce travail, <sup>b</sup> référence [10], <sup>c</sup> X-ray data [11].

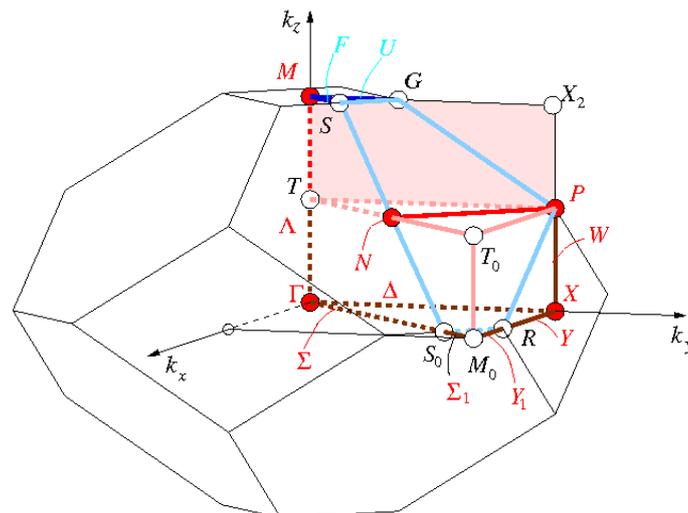
On peut estimer la stabilité dynamique du  $\text{ThGeO}_4$  par le moyen du calcul des constantes élastiques et la vérification des critères de Born [12] données par :  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $(C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2$ ,  $C_{44} > 0$  et  $C_{66} > 0$ . Le tableau (III-3) regroupant ces grandeurs montrent et confirment clairement la vérification de ces conditions, stipulant la stabilité de ce dernier.

**Tableau III.3 :** Rigidité élastique calculée pour la phase zircon du  $\text{ThGeO}_4$ , à 0,00 GPa Toutes les données sont faites à 300 K.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
I4 <sub>1</sub> /amd	295.81	54.74	104.77	338.50	52.99	16.86

### III-2-1) Structure de bande et densité d'état du $\text{ThGeO}_4$ dans la structure zircon

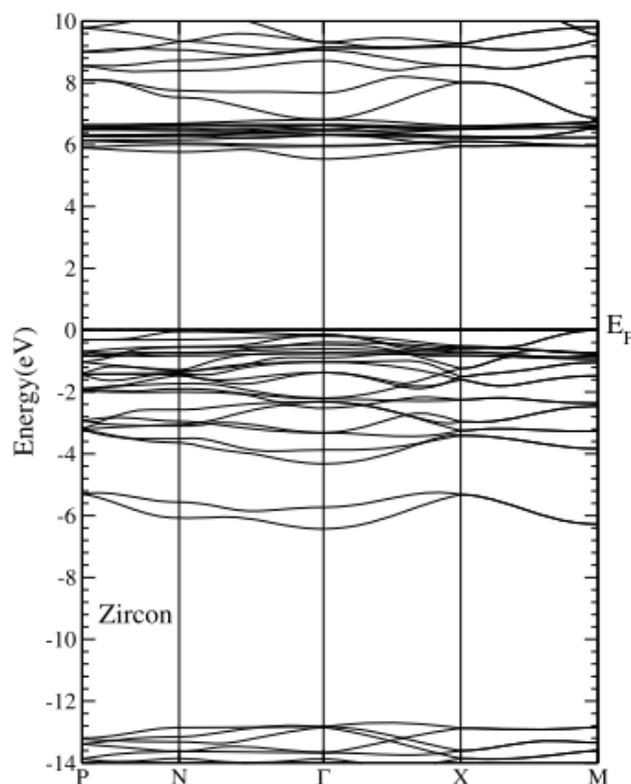
Afin de bien comprendre la répartition des états énergétiques le long des orbitales atomiques du composé  $\text{ThGeO}_4$ , et la densité d'états D.O.S. (Density Of States) et la structure de bande ont été calculées, et regroupées sur les figures (III-3 & III-4). Ici le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est pris pour origine. La structure de bande est calculée aux différents points de haute symétrie  $\Gamma$ , M, X, N et P de la zone de Brillouin (fig.III-2).



**Fig.III-2 :** Schématisation de la zone de Brillouin correspondante à l'espace de groupe I4<sub>1</sub>/amd prise du site Bilbao Crystallographic Server.

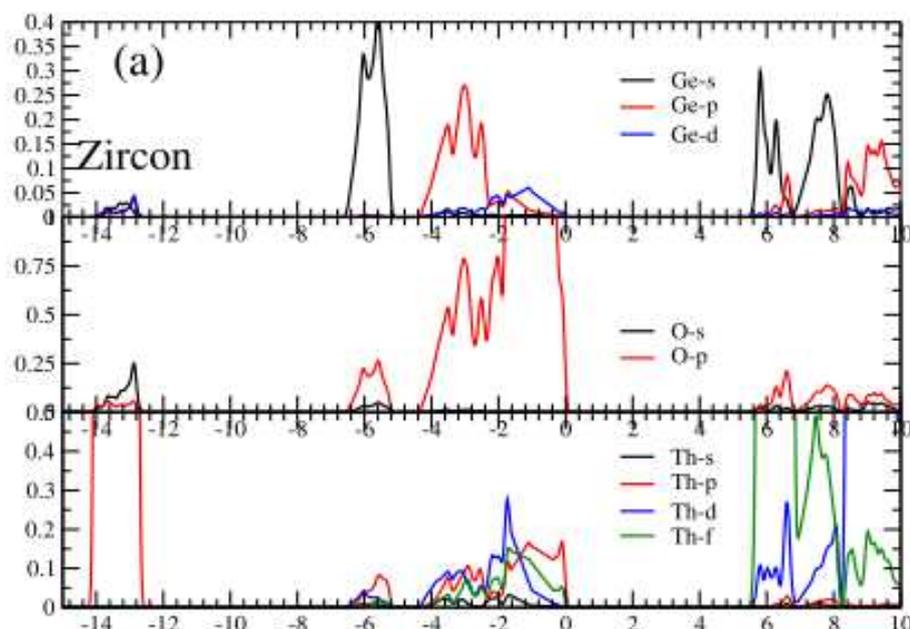
Le calcul de la bande interdite (le gap) a été effectué à l'aide de l'approximation fonctionnelle hybride de H.S.E (Heyd Scuseria Ernzerhof) (HSE06). Les structures de bande utilisant la fonction hybride ont été calculées en effectuant d'abord un calcul auto cohérent en utilisant un fichier KPOINTS conventionnel (par une grille de point utilisant l'algorithme de Monkhorst-Pack de type GAMMA) c-à-d avec la GGA-PBE. On a copié ensuite le fichier IBZKPT donnant la répartition de la grille de calcul le long de la zone de Brillouin dans KPOINTS, et ajouté explicitement tous les points k souhaités (ici 174) le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin. Ajouter les points à la fin du fichier KPOINTS, en définissant la pondération de ces points ajoutés sur 0. Et enfin, effectuer une deuxième exécution de **VASP**. Un algorithme de Davidson [8] a été utilisé, car il fait converger les énergies propres aux nouveaux points-k plus rapidement. Nous présentons sur la figure (III-3) le diagramme de la structure de bandes du zircon ThGeO<sub>4</sub> le long des trajectoires à haute symétrie de la zone de Brillouin adéquate. On constate que la phase du zircon stable a une bande interdite de largeur égale à 5.5 eV de nature indirecte au point  $\Gamma_c-N_v$ . Cette propriété permet à ce composé d'héberger de grands atomes comme les actinides pour une utilisation pour le stockage des déchets nucléaires. En plus de la bande interdite, nous avons aussi calculé la masse effective des électrons libres ( $m_e^*=0.772$ ) et des trous ( $m_h^*=-1.970$ ). Le calcul de la masse électronique a été effectué près du bord de la bande de conduction autour du point  $\Gamma$  en utilisant un ajustement quadratique. Cela stipule que la mobilité de notre composé se fait plutôt par les trous ( $h$ ) que par les électrons (le composé est de type P)

De même, le DOS décomposé en moment angulaire est décrit sur la figure (III-4). Les anions s, ainsi que les orbitales de l'oxygène constituent principalement la sous-bande étroite observée autour de -6 eV. En fait, cette orbite a son centre situé près de l'une des huit oxygènes. L'orbital s est allongé dans la direction des atomes de germanium les plus proches et son centre est déplacé en conséquence. Dans la plage de -4 à 0 eV et au-delà dans la bande de conduction, il existe un mélange des orbitales O-2s avec celles du Ge-4p, également un orbitale O-2p avec un mélange de Ge-4p et Th-6p, indiquant que ces électrons sont impliqués dans la formation des liaisons.



**Fig.III-3** : Structure de bande calculée du zircon en phase scheelite du composé ThGeO<sub>4</sub> dans l'approximation HSE06.

Dans cette région, nous pouvons également voir qu'un mélange important avec les orbitales Ge-4*p* et Th-6*p* existe ; ces électrons y sont ainsi responsables des liaisons Ge—O et Th—O. Dans les états de la valence supérieure et de la bande de conduction inférieure, il existe une hybridation faible des orbitales d-Ge et p-O avec un fort caractère *f* dans la bande de conduction, cependant, ces états *f* ne sont pas localisés, ce qui ne nécessite pas l'utilisation de correction d'Hubbard. Ceci est dû à une polarisabilité élevée impliquant les liaisons Th—O.



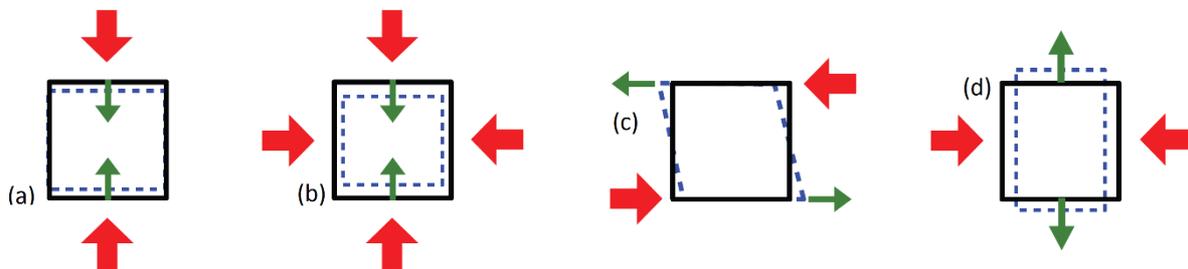
**Fig.III-4** : Densité partielle des états du composé  $\text{ThGeO}_4$  dans son phase zircon en fonction des états d'énergies.

### III-2-2) Constantes élastiques du $\text{ThGeO}_4$ dans la structure zircon

Avant d'analyser le caractère chimique ainsi que l'effet de la pression sur la phase zircon du  $\text{ThGeO}_4$ , il est nécessaire d'étudier la stabilité dynamique de ce composé. En fait, outre leurs importances en tant que propriétés mécaniques (intrinsèques) et fondamentales des solides, les composantes du tenseur d'élasticité  $C_{ij}$ , sont liées au calcul du comportement anisotrope des composés étudiés. Le module de Young ( $Y$ ) ou le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) dépendent de la direction de mesure dans un réseau cristallin. Sur le plan pratique, l'anisotropie élastique est liée à la fissuration à proximité des joints de grains (sous la forme de microfissures et à la délamination) dans les matériaux polycristallins [12,13]. Une approche utile pour examiner l'anisotropie élastique est d'utiliser des surfaces mathématiquement dérivées, qui changent leurs formes d'une direction cristallographique à une autre. Ainsi, la mesure dans lesquelles les surfaces changent de forme est indicative d'anisotropie [14].

Pour cet objectif, nous avons calculé le tenseur des composantes élastiques  $S_{ijkl}$ , et représenté le module de Young, de Poisson et la compressibilité linéaire ( $\beta$ ) dans un plan bidimensionnel. Pour quantifier le degré d'anisotropie de notre zircon, le facteur d'anisotropie de Zener ( $A_z$ ) est généralement calculé [15]. Le  $\text{ThGeO}_4$  étant de forme quadratique, ce facteur est calculé comme suite  $A_z = 2C_{66}/(C_{11}-C_{12})$ . Une déviation importante de l'unité signifie une plus grande anisotropie élastique. On trouve que  $A_z(\text{zircon}) = 0.14$  ce qui suggère que le degré d'anisotropie élastique du  $\text{ThGeO}_4$  est non négligeable. Une autre approche utile pour examiner l'anisotropie élastique consiste à utiliser des surfaces mathématiquement calculées et analyser la modification de leur forme d'une direction cristallographique à la suivante.

La mesure dans laquelle les surfaces changent de forme indique une anisotropie [16] (voir la Fig.III-5). Le module de Young et la compressibilité linéaire etc. ...y sont ainsi représentés comme une simple surface paramétrique dans trois projections 2D sur les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$ .



**Fig.III-5** : Représentation schématique des propriétés élastiques directionnelles : (a) module de Young  $Y$ , (b) compressibilité linéaire  $\beta$ , (c) cisaillement module  $G$  et (d) le coefficient de Poisson  $\nu$ . Les flèches rouges représentent la direction de la contrainte exercée, les flèches vertes l'axe le long duquel la réponse est mesuré.

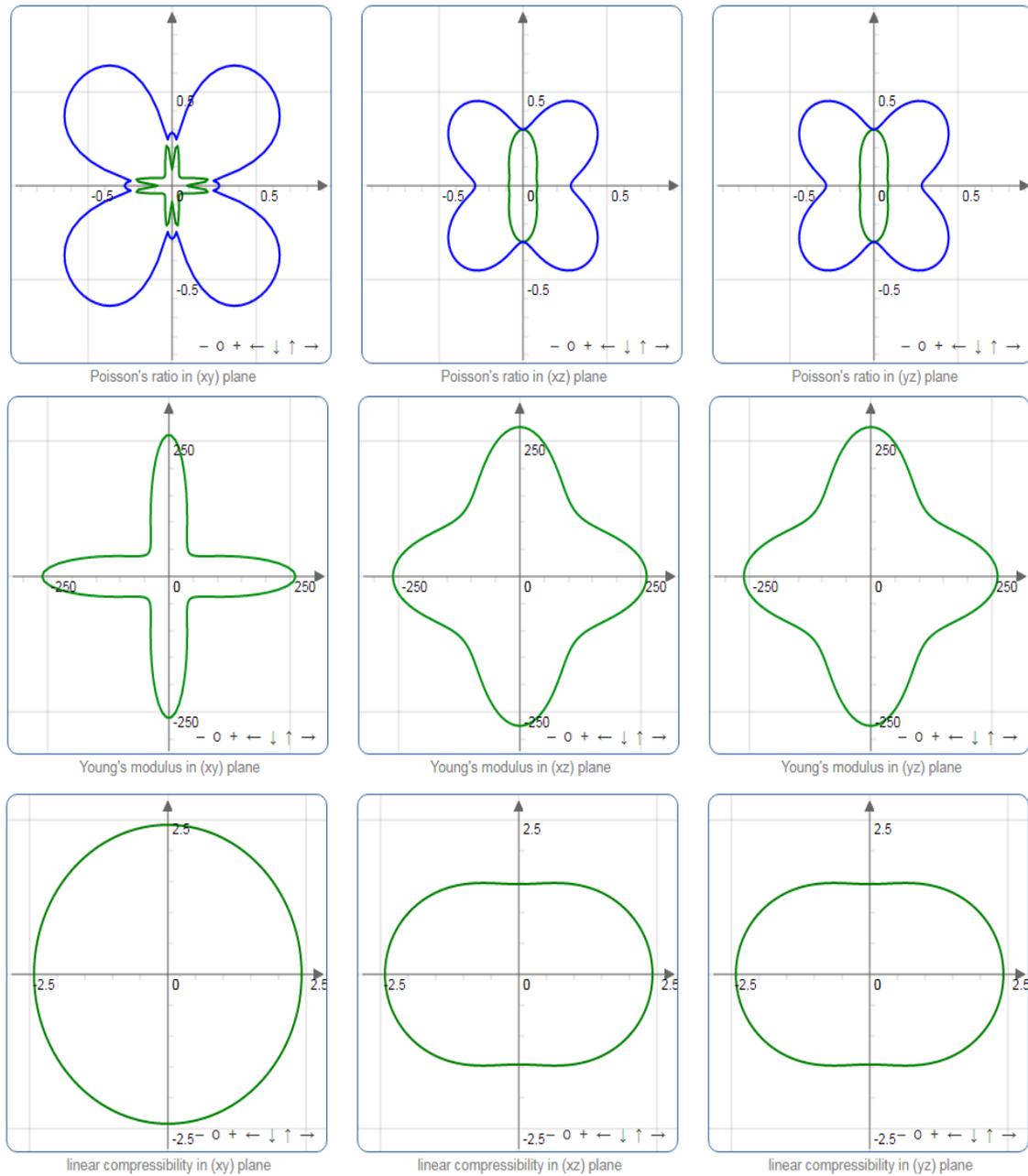
La compressibilité linéaire nous donnera ainsi la direction là où le composé est le plus compressible. Les rapports de Poisson maximum ( $\nu_{\max}$ ) et minimum ( $\nu_{\min}$ ) ont été calculé et regroupé dans le tableau III-4. Conformément au graphique donnant le

map2D de nos grandeurs (voir figure III-6), nous pouvons montrer que la direction extrême du coefficient de Poisson ne coïncide pas généralement avec l'axe cristallographique principal. En outre, les valeurs de  $\nu_{\max}/\nu_{\min}$  du tableau III-4 suggèrent des différences marquées entre les réponses aux contraintes le long des directions  $x$  et  $z$ . Le tracé correspondant à la structure du zircon reflète une compressibilité dans la direction  $x$  (voir l'estimation du coefficient de Poisson le long des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  regroupés au tableau III-4). Selon les valeurs et les graphes estimés, on peut dire que l'émergence de l'anisotropie en expansion ou en compression dans  $\text{ThGeO}_4$  est liée à la structure cristalline elle-même. Les rapports maximale/minimale du module de Young donne une anisotropie de 4.573, et de 1.6575 pour la compressibilité linéaire.

**Tableau III.4** : Variation du module d'élasticité.

	module de Young (Y)		Compressibilité linéaire ( $\beta$ )		Module de cisaillement		Coefficient de Poisson	
	$Y_{\min}$ (GPa)	$Y_{\max}$ (GPa)	$\beta_{\min}$ ( $\text{TPa}^{-1}$ )	$\beta_{\max}$ ( $\text{TPa}^{-1}$ )	$G_{\min}$ (GPa)	$G_{\max}$ (GPa)	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
<b>Valeur</b>	60.32	275.87	1.4581	2.4169	16.86	120.53	0.021989	0.7953
<b>Anisotropie</b>	4.573		1.6575		7.149		36.1683	
<b>Axes</b>	0.7071	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	-0.7071	-0.5202	-0.6342
	0.7071	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0002	0.7071	0.5206	0.6341
	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6771	-0.4425
					0.0002	-0.7071	-0.4790	-0.7071
					1.0000	-0.7071	0.4785	-0.7071
					0.0000	-0.0000	-0.7359	0.0000

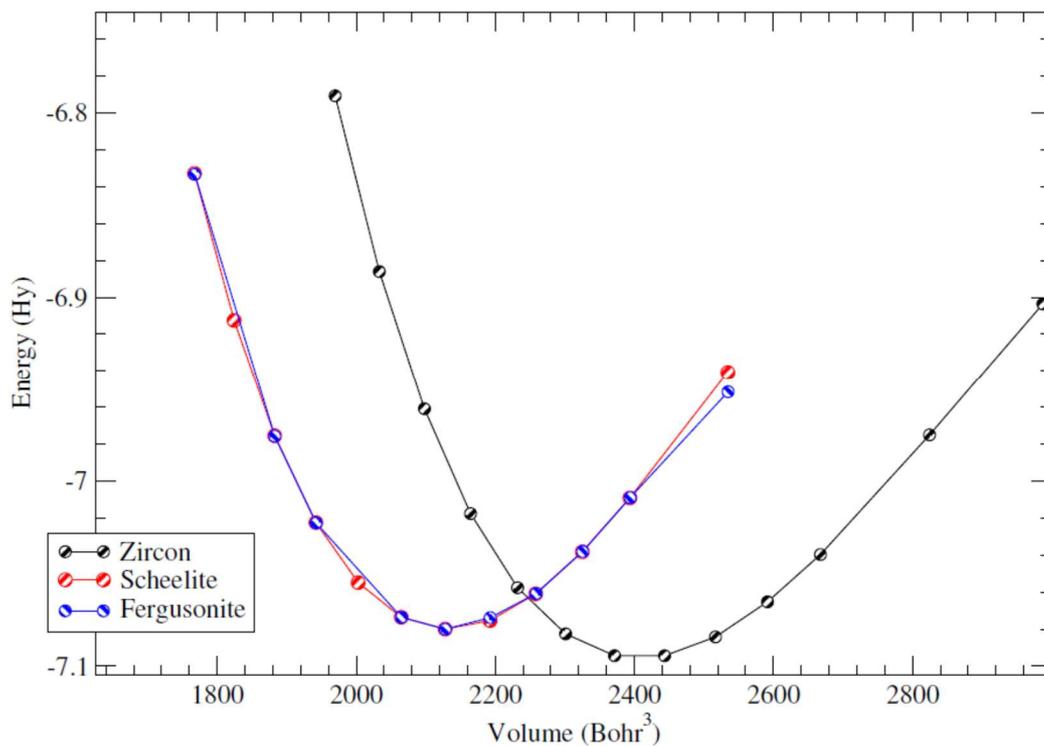
Du fait de la nature très anisotrope du zircon  $\text{ThGeO}_4$ , nos calculs pourraient présenter un comportement intéressant lors de l'application d'une pression hydrostatique. En fait, du fait les unités  $\text{ThO}_8$  et  $\text{GeO}_4$  possèdent des compressibilités assez différentes, l'application d'une pression hydrostatique aura un effet semblable à celle d'une application d'une pression non hydrostatique



**Fig.III-6** : représentation bidimensionnelles des modules de Poisson, de Young et de la compressibilité linéaire de la phase zircon du  $\text{ThGeO}_4$ .

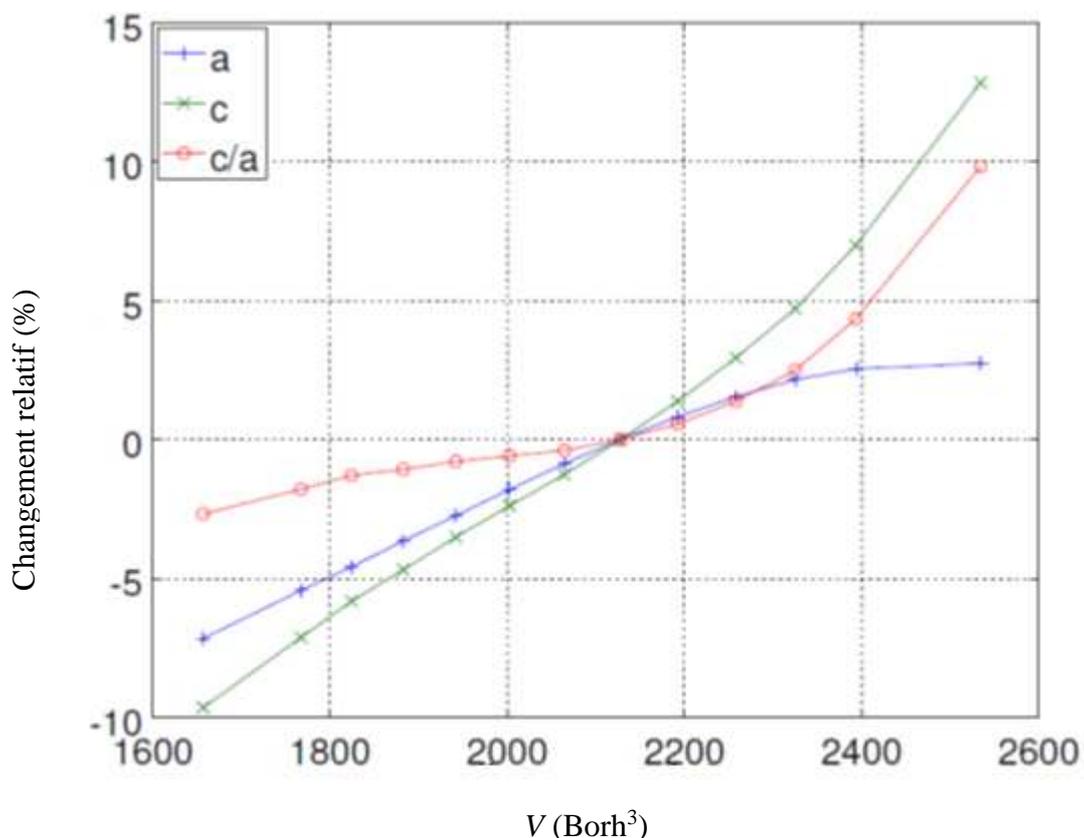
### III-3) Effet de la pression sur le $\text{ThGeO}_4$

L'expérience [10] montra que sous une application d'une pression hydrostatique, le zircon  $\text{ThGeO}_4$  subit une première transformation structurale vers une phase quadratique de type scheelite et une autre vers une structure monoclinique de type fergusonite. Cependant, la transition de la scheelite à la fergusonite est plus subtile que celle du zircon–scheelite. Pour reproduire cette séquence polymorphique, en plus de la structure zircon nous avons optimisé deux autres structures avec le même nombre d'atomes de type scheelite et fergusonite; la première cristallisant dans l'espace de groupe  $I4_1/a$  et la deuxième dans  $I2/a$ . l'optimisation des volumes en fonctions de l'énergie est représentée sur la figure III-7 : le plot montre clairement ces transitions de phase.



**Fig.III-7:** représentation de l'évolution de l'énergie en fonction du volume des trois phases de le zircon (espace de group  $I4_1/a$ ), scheelite (espace de group  $I4_1/a$ ) et fergusonite (espace de group  $I2/a$ ).

De même que pour la structure zircon, nous avons aussi représenté le changement relatif des paramètres de mailles et du rapport  $c/a$  en fonction du volume de la scheelite (voir figure III-8). Cette fois ci, le rapport  $c/a$  montre un comportement opposé à celui qui s'est produit pour la phase zircon. A noter que la partie des volumes les plus affectés se trouvent plutôt dans la partie dilatation. En fait, contrairement à la structure en scheelite, le zircon a des chaînes de bords partagés entre les unités  $\text{ThO}_8$  et  $\text{GeO}_4$  et cela le long de l'axe des  $z$ . Cette disposition entraîne une répulsion d'interactions plus importantes en raison de la proximité des ions hautement chargés  $\text{Th}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$  le long de l'axe  $z$ . Cela se traduit par une expansion plus élevée et une compressibilité inférieure le long de l'axe  $z$  par rapport à l'axe  $x$ . La dilatation plus élevée et la compressibilité plus faible le long de l'axe  $z$  par rapport à l'axe des  $a$  entraînent une augmentation du rapport  $c/a$  avec la pression. On pense aussi que, le changement du cation  $\text{Th}^{4+}$  par un autre de plus petite ou de plus grande masse atomique devrait changer cette tendance.



**Fig.III-8:** Représentation du changement relatif des paramètres de maille et du rapport  $c/a$  en fonction de l'évolution du volume optimisé, cas de scheelite du  $\text{ThGeO}_4$ .

Due aux résultats qui montrent que la partie de dilatation est très affecté, il serait aussi intéressant et lucratif de regarder le comportement de ces paramètres ( $a$  et  $c$ ) en fonctions de la température. Pour pouvoir le faire, nous avons procédé de la manière suivante : par le biais de **script octave**, on a extrait les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction du volume ( $a(V-V_0)$  et  $c(V-V_0)$ ),  $V_0$  représente le volume d'équilibre. Calculer le changement relatif de ces deux grandeurs comme cela a été fait dans les figures III-1 et III-8, et ensuite extraire les données de l'évolution du volume en fonction de la température. Cette procédure est faisable si on utilise le **code Gibbs** [17], en calculant l'énergie statique  $E_{sta}$  (obtenue directement à partir du calcul **ab initio**) et le terme de vibration hors équilibre représenté par  $F_{vib}$  l'énergie de Helmholtz. Nous avons continué par calculer le polynôme  $polyfit(a,T)$  et  $polyfit(V,T)$  associé à  $V(T)$ , et de même pour  $a(V)$  et  $c(V)$ . De là un  $polyval(polyfit(a,T),T)$  ou  $polyval(polyfit(c,T),T)$  et enfin, facilement extraire les coefficients de dilatations linéaires [19] :

$$\alpha_a = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} \quad (\text{III-2})$$

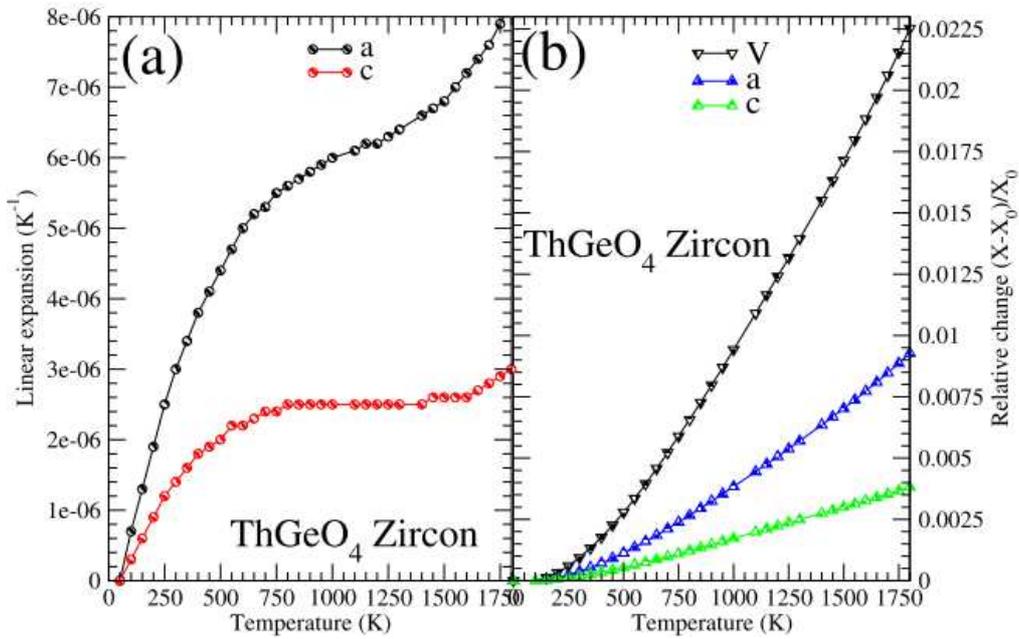
et

$$\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial T} \quad (\text{III-3})$$

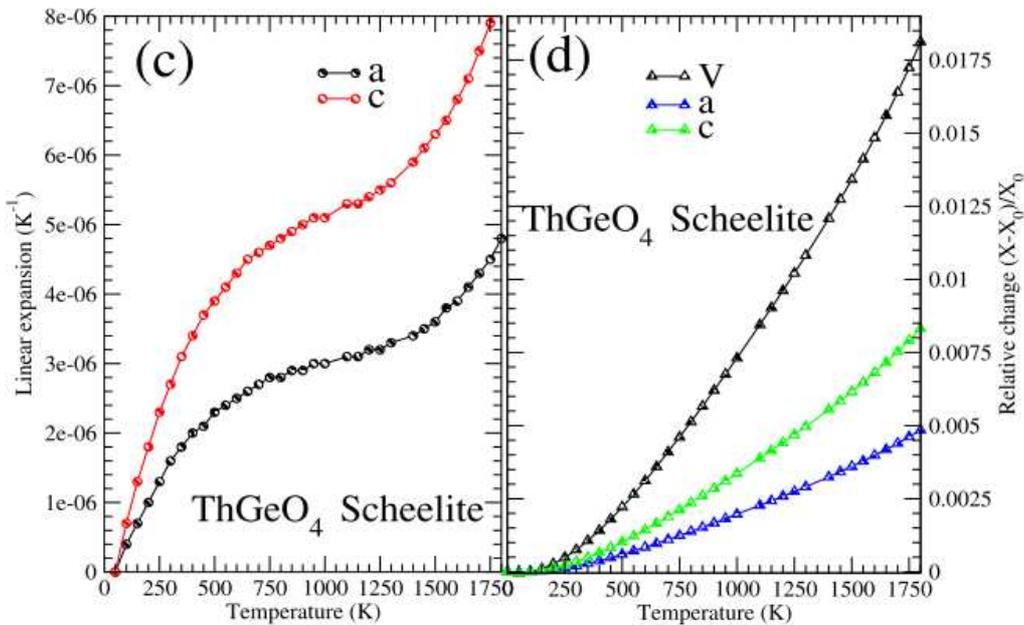
### III-3-1) Anisotropie thermique du ThGeO<sub>4</sub>

Les figures III-9 et III-10 donnent l'évolution linéaire et relative des deux structures zircon et scheelite en fonction de la température  $T$ . On peut voir que,  $V$ ,  $a$  et  $c$  élucident un comportement différent par rapport à  $T$ : à très basses températures, le changement relatif positif est négligeable et les courbes commencent par une pente nulle. Ensuite, la pente augmente fortement entre 520 et 700 K, et au-dessus de 1000 K, l'agrandissement arrive à un régime linéaire. Nous devrions indiquer que le modèle de Debye quasi-harmonique semble raisonnable pour des températures supérieures à  $2\Theta_D$  ( $\Theta_D$  étant la température de Debye). Par contre, la dilatation thermique  $\alpha$  présente un comportement anisotrope. En effet, pour la phase zircon, la dilatation thermique  $\alpha_a$  est supérieure à celle de  $\alpha_c$  ( $\alpha_a = 29.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_c = 13.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). L'extension de cette structure est plus accentuée dans la direction  $x$ , alors qu'une tendance contraire est retrouvée pour la phase scheelite ( $\alpha_a = 15.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_c = 26.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).

Cependant, il convient de noter que l'anisotropie dans la structure stable (zircon) est plus prononcée. Cela signifie que ces structures ( $I4_1/amd$  et  $I4_1/a$ ) ont des vibrations harmoniques d'origines différentes qui affectent leur stabilité structurale et leurs propriétés thermiques.



**Fig.III-9 :** Dilatation thermique calculée ( $\alpha$ ) et variation relative du composé  $ThGeO_4$  en fonction de la température pour la structure zircon.



**Fig.III-10 :** Dilatation thermique calculée ( $\alpha$ ) et variation relative du composé  $ThGeO_4$  en fonction de la température pour la phase scheelite.

### III-3-2) Analyse de la transition de phase de la séquence polymorphique zircon → scheelite → fergusonite dans le ThGeO<sub>4</sub>

Revenons maintenant à la caractérisation de la séquence polymorphique zircon → scheelite → fergusonite. La stratégie standard que nous avons adoptée pour évaluer les pressions de transitions repose sur le calcul de l'enthalpie ( $H = E + pV$ ) en fonction de la pression ( $p$ ) pour nos différentes phases. Comme il s'agit de composés ioniques (voir les sections ci-dessous), il est permis d'utiliser la procédure standard du **code de Gibbs** sans inclure l'effet des électrons délocalisés. (En fait, l'utilisation du **code Gibbs** pour extraire les propriétés thermiques pour un métal ou système à un comportement chimique covalent nécessite le calcul de la densité d'état des phonons pour chaque pression, cette procédure est bien expliquée dans [18]). Ici, la pression de transition est obtenue lorsque les enthalpies des trois phases sont égales ; c'est-à-dire lorsque la condition  $\Delta H = 0$  est atteinte.

On peut également prévoir les pressions de transition à température 300 K par le biais de l'approche quasi-harmonique mise en œuvre dans la nouvelle version du **code Gibbs2** [14]. D'après nos résultats, nous trouvons que la séquence structurale du ThGeO<sub>4</sub> change avec la pression d'une manière très similaire à celle déterminée précédemment avec la diffraction des rayons X à dispersion angulaire dans [10]. Les pressions de transitions évaluées par nos calculs donnent des valeurs égales à respectivement 1.75 et 26 GPa. Ces valeurs sont très comparables aux résultats théoriques calculés de 2 et 26.2–28.8 GPa de la référence [10]. La faible différence de la valeur de pression de transition entre l'expérience de (11 GPa) et nos calculs est essentiellement à l'aspect cinétique accompagnant cette transition de phase. Ce phénomène est fréquent dans les oxydes de type ABO<sub>4</sub> [10]. Cela conduit dans certains cas à une zone de polymorphisme dans le diagramme de phases P-T [10]. Sous de telles circonstances, l'évaluation de la stabilité et la réponse à la pression devient une tâche facile. Pour cette raison, nous avons aussi calculé la rigidité élastique de chaque structure à sa pression stable. Pour calculer les coefficients de rigidité élastique à la température ambiante, nous avons utilisé le procédé de températures finies précédemment utilisé dans l'un des travaux au niveau de notre Laboratoire [18].

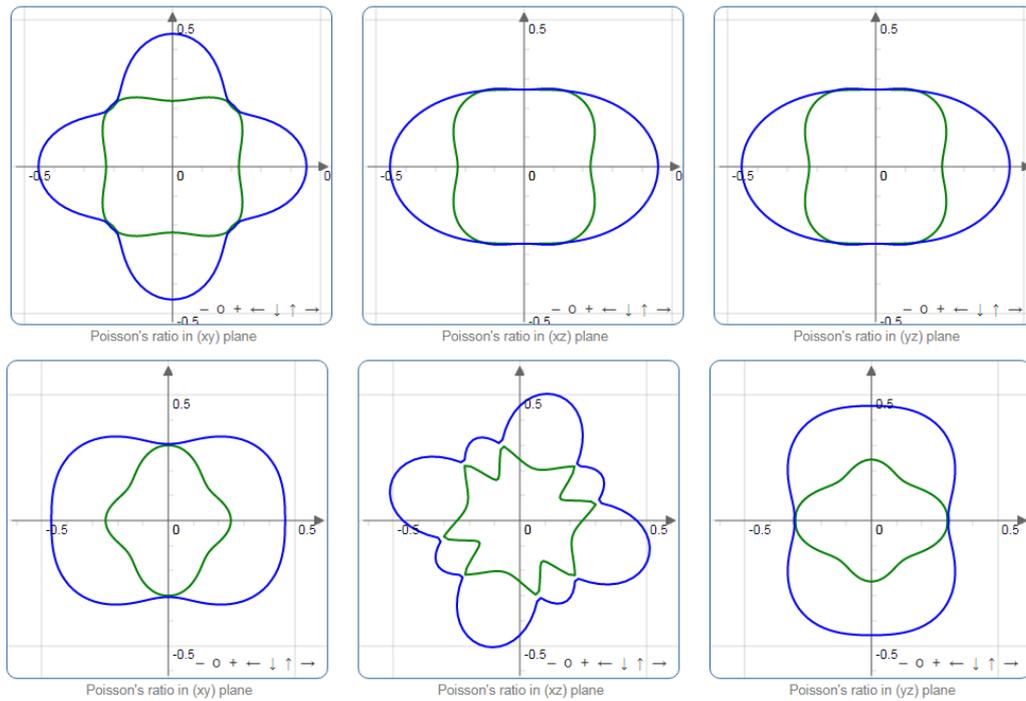
**Tableau III.5 :** Rigidité élastique calculée des trois phases du ThGeO<sub>4</sub>, zircon à 0.00 GPa, scheelite à 1.80 GPa et fergusonite à 26.00 GPa. Toutes les données sont faites à 300 K.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{35}$	$C_{44}$	$C_{46}$	$C_{55}$	$C_{66}$
I4 <sub>1</sub> /amd	295.81	54.74	104.77	-	-	-	338.50	-	52.99	-	-	16.86
I4 <sub>1</sub> /a	257.30	140.36	104.61	-	-	-	253.92	-	65.35	-	-	86.44
I2/a	363.37	168.74	192.99	32.34	369.91	167.41	361.52	-	100.13	-	116.89	99.02
								36.79		1.28		

Les résultats sont collectés dans le tableau III-5. Ce tableau montre bien que les phases scheelite et fergusonite sont stables à leurs pression de transition de 1.8 et 26 GPa respectivement. Cette confirmation est possible du fait que les conditions de Born y sont satisfaites pour la structure quadratique de la scheelite et monoclinique du fergusonite. La structure monoclinique obéit plutôt aux conditions suivantes :

$$[c_{22}(c_{33}c_{55} - c_{35}^2 + 2c_{23}c_{25}c_{35} - c_{23}^2c_{55} - c_{25}^2c_{33})] > 0,$$

$$\{2[c_{15}c_{25}(c_{33}c_{12} - c_{13}c_{23}) + c_{15}c_{35}(c_{22}c_{13} - c_{12}c_{23}) + c_{25}c_{35}(c_{11}c_{23} - c_{12}c_{13})] - [c_{15}^2(c_{22}c_{33} - c_{23}^2) + c_{25}^2(c_{11}c_{33} - c_{13}^2) + c_{35}^2(c_{11}c_{22} - c_{12}^2)] + c_{55}(c_{11}c_{22}c_{33} - c_{11}c_{23}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2 + 2c_{12}c_{13}c_{23}) > 0\} \quad (\text{III-4})$$



**Fig.III-11** : Représentation bidimensionnelles des modules de Poisson des phases scheelite et fergusonite du ThGeO.

Pour illustrer l'aspect anisotrope pour les deux polymorphes, nous avons tracé le map bidimensionnel du coefficient de Poisson des phases scheelite et fergusonite sur la figure III-11. En comparaison au tracé de la figure III-6, la différence à la réponse d'une contrainte suivant l'axe  $xz$  et  $yz$  est bien illustrée. Ces tracés montrent bien la tendance opposé suivie par les structures zircon et scheelite. Il est aussi à noter que la structure fergusonite subi une distorsion importante le long de la direction de cisaillement (due à la représentation du module de Poisson) . Le calcul du module de cisaillement  $G_v$  donne une valeur de 100.29 GPa pour la structure fergusonite.

On peut calculer quelques propriétés thermiques comme la capacité à volume constant, l'entropie ( $S$ ), la constante de Gruneisen ( $\gamma$ ), et température de Debye  $\Theta_D$  à la température ambiante de 300K (voir tableau III-6). Ici, une interdépendance particulière est entretenue entre les grandeurs  $T$  et  $V$  via le modèle *quasiharmonique* (QHA) implémenté dans le code **Gibbs**. Ce dernier garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression. Celle-ci agit comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre. Toutefois, les effets anharmoniques dans le QHA ne sont corrects que dans la limite de la température zéro et très raisonnable aussi longtemps que la température n'est pas trop élevée. Cela est due au fait que les effets anharmoniques dans le code **Gibbs** ne sont pas inclus sauf via la variation des fréquences caractéristiques avec volume (pour plus de détails voir la référence [19]). Le tableau III-6 montre aussi que la valeur maximale des énergies de vibrations de notre composé est assez élevée, du fait que la température  $\Theta_D$  dépasse les 1000K, elle accroît le long de sa séquence polymorphique.

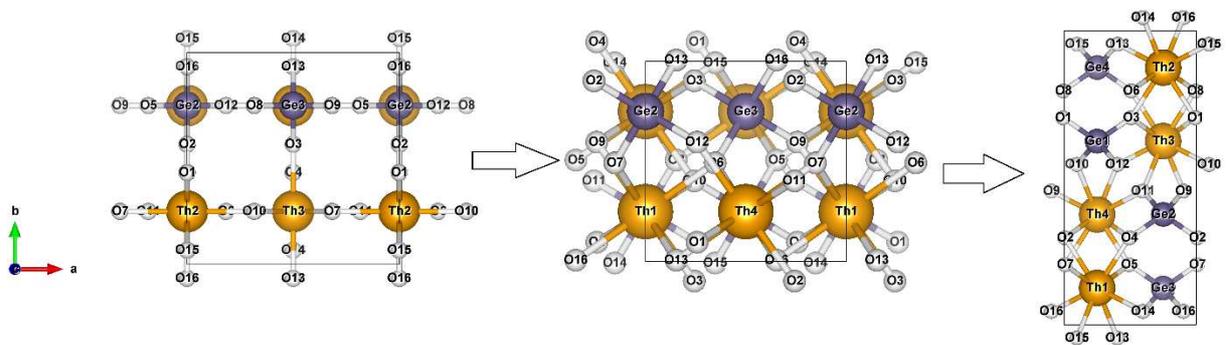
**Tableau III.6** : Sélection des propriétés thermiques à 300 K : Constante de Gruneisen ( $\gamma$ ), contribution vibratoire au volume  $C_v$  (en J/mol K), entropie  $S$  (en J/mol K), et température de Debye  $\theta_D$  (en K) du polymorphe ThGeO<sub>4</sub>.

	$C_v$ (J/mol K)	$S$ (J/mol K)	$\theta_D$ (K)	$\gamma$
<b>I4<sub>1</sub>/amd pour 0 GPa</b>	82.22	45.23	1109.20	2.76
<b>I4<sub>1</sub>/a pour 1.75 GPa</b>	76.18	39.79	1188.09	2.22
<b>I2/a pour 26 GPa</b>	58.42	26.54	1446.45	1.49

Le paramètre Gruneisen ( $\gamma$ ) quant à lui démontre que dans le  $\text{ThGeO}_4$  les interactions phonon-phonon et la dépendance du volume de la température de Debye  $\Theta_D$  décroît avec l'augmentation de la pression. Et comme est attendu, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  décroît aussi aux pressions élevées.

### III-3-3) Analyse de la séquence polymorphique du $\text{ThGeO}_4$

En fait, la deuxième partie de séquence polymorphique semble assez intéressante car la structure résultante montre un changement drastique dans sa maille élémentaire (voir figure III-12).



**Fig.III-12:** Evolution de la structure du  $\text{ThGeO}_4$  le long de la séquence polymorphique zircon  $\rightarrow$  scheelite  $\rightarrow$  fergusonite

Quand la pression est appliquée sur la cellule unitaire du zircon  $\text{ThGeO}_4$ , les unités  $\text{GeO}_4$  restent essentiellement non distordues et la réduction de la taille de ces cellules est principalement liée à la compression de l'environnement polyhédral du cation Th. Les unités  $\text{GeO}_4$  sont directement alignées, alors que le long de l'axe  $c$ , il y a un cation Th entre deux tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Par conséquent, la disposition différente des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  le long des axes  $c$  et  $a$  donnent différentes compressibilités le long de deux axes de la cellule. En plus, en dépit de la même coordination de thorium c.-à-d. huit fois (Th) cations dans les phases de zircon et de scheelite, les polyèdres  $\text{ThO}_8$  ne sont pas les mêmes dans ces deux structures, car la transition de la structure stable à zéro pression vers la seconde à 2GPa implique une rupture et une formation de deux

liaisons atomiques (en fait, les positions de Wyckoff changent de (Ge-4a, O-16h, Th-4b) à (Ge-4b, O-16f, Th-4a)).

En effet, selon le travail précédemment publié par Flórez M. and Contreras G. [21], sur les composés de la même famille, le mécanisme de la transition de phase zircon → scheelite → fergusonite se produit le long d'un chemin assez complexe. Cette étude montre que la rupture et la formation de liaisons Th-O sont liées à des ions d'oxygène subissant des déplacements supérieurs à 1 Å au voisinage de l'état de transition. Néanmoins, tout au long de cette transformation de phase, les distances Ge-O et les angles O-Ge-O des unités GeO<sub>4</sub> subissent des modifications modérées. Là où les tétraèdres GeO<sub>4</sub> partageaient des liaisons axiales avec le bidispénoïde ThO<sub>8</sub> selon un bord O - O dans le zircon, la transition change cette situation dans la structure scheelite en seulement un partage le long d'un angle avec l'atome O (voir figure III-12). Pour cette raison, les groupes tétraédriques de GeO<sub>4</sub> et de dodécaèdres triangulaires du ThO<sub>8</sub> y sont déformés dans les deux structures. L'analyse des environnements atomiques de notre structure du zircon à son état d'équilibre révèle l'existence de deux types de liaisons Th-O : l'une dans la direction *z* avec une distance égale à 2.51 Å et l'autre dans la direction *x* ou *y* avec une longueur de 2.35 Å. Alors que, dans la structure en scheelite stable à 2 GPa, les liaisons Th-O dans la direction *z* ont une longueur de 2.48 Å et de 2.33 Å selon les directions *x/y*. L'évolution des déplacements atomiques en fonction de la pression permet de calculer les déformations internes le long de chaque polyèdre. 23 forces ont été collectées, de 0 à ± 0.02 eV/Å dans la structure du zircon à : 0 à ± 0.04 eV/Å dans la structure scheelite. La transition est causée par de petits déplacements des atomes Th et Ge à partir de leurs positions à haute symétrie et de changements plus importants dans les positions O, ce qui conduit par conséquent à la distorsion polyédrique.

#### III-3-4) Analyse de la densité électronique du ThGeO<sub>4</sub>

Désormais, il serait temps de regarder le ThGeO<sub>4</sub> d'un point de vue microscopique. Pour cela, nous allons analyser l'aspect local de la densité électronique. L'analyse de la densité électronique dite aussi densité de charge  $\rho(r)$  avec une manière visuelle et intuitive sans une réelle analyse peut induire en erreur l'identification de la

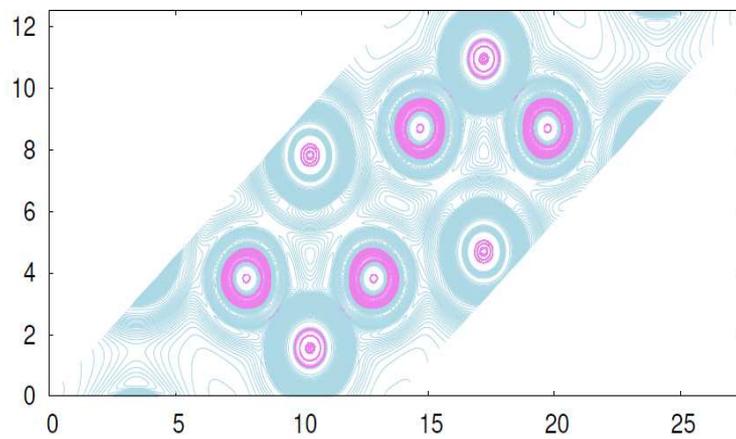
nature de la liaison chimique. Pour surmonter cela, nous avons exploité la caractéristique topologique de  $\rho(r)$ . L'étude de la topologie est liée à la poursuite d'une systématisation rigoureuse du concept insaisissable d'une liaison chimique. Donc, deux techniques d'interprétation quantique seront utilisées dans cette sous-section. La première est basée sur la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) [21] qui regarde plutôt les régions à forte densité de charge et la deuxième, la méthode N.C.I ("Non-Covalent Interaction") qui s'intéresse quant à elle aux interactions faibles ou non covalentes, c'est-à-dire aux zones de faibles densités. Ce choix a été fait ; car la QTAIM divise l'espace direct de  $\rho(r)$  en bassins atomiques discrets et indépendant, ce qui prédit des propriétés locales auto-cohérentes telles que les charges et les volumes atomiques en tant que motif de chemin de liaison interatomique topologique [21]. Dans cette approche, la densité électronique est partitionnée de manière exhaustive en un ensemble de domaines électroniques appelés bassins. Ces bassins sont disjoints avec des régions de remplissage d'espace [21]. Chacun de ces bassins contient un maximum ou des attracteurs formés par quatre types de points critiques (C.P) qui émergent de la condition de flux nul du gradient de la densité électronique [21] :

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (\text{III-5})$$

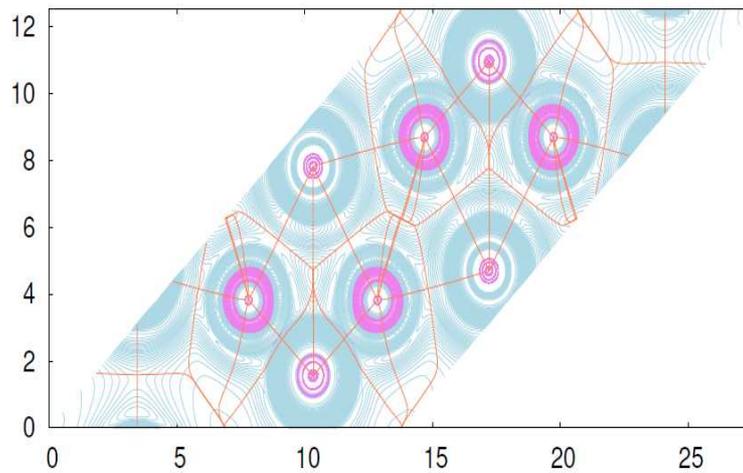
où  $r$  est le vecteur de position et  $n(r)$  le vecteur unitaire normal au bassin de surface.

Nous donnons sur la figure III-13 une représentation 2D de la densité de charge de la phase zircon du composé  $\text{ThGeO}_4$  dans le plan (110). Pour élaborer la topologie de cette densité la topologie de ce plan est subdivisée selon la maille de W.S (Wigner-Seitz) correspondante à la maille primitive du composé étudié. Cette subdivision est considérée comme une construction adaptative de la grille tétraédrique (figure III-14). Les nœuds de la grille sont assimilés à des atomes par le traçage de chemins de gradients. La détermination de ces surfaces est réalisée en localisant la position et le type des points de gradient zéro, les points critiques (C.P), et les lignes de champ qui les relient. Des points critiques (C.P) sont associés à chaque bassin d'attraction dont les lignes de champ partagent la fin ou le début des C.P. Ainsi, un noyau sera identifié comme le centre de son bassin atomique et assimilé par une appellation (**n**), pour N.C.P (Point Critique Nucléaire). Et de même, un ensemble de points critiques se dessinent sur notre topologie de la densité dont le point critique de liaison (**b**), le point critique de cycle (**r**) et le point critique de cage (**c**). Ces points critiques sont aisément

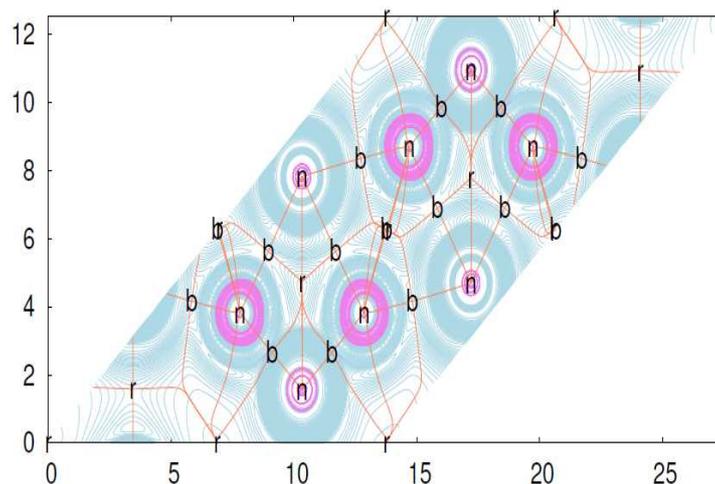
représentés sur la figure III-15, le point  $\mathbf{r}$  étant difficile à voir due à la représentation bidimensionnelle, (pour plus de détail concernant cette méthodologie, le lecteur pourrait se référer au travail de thèse dans [16]).



**Fig. III-13** : Schématisation de la densité de charge de la phase zircon le long du plan (110).



**Fig. III-14** : Schématisation des lignes du gradient  $\nabla\rho$ .



**Fig. III-15 :** Représentation des points critique CP

La formation des liaisons n'est pas évidente dans les images de densité de charge car il est clairement montré que la distribution de charge est de symétrie sphérique. Cela suggère que toutes les charges électroniques sont localisées autour des anions, signature d'une liaison typiquement ionique. En ce qui concerne les charges associées à chaque bassin, nous pouvons déterminer un paramètre unique décrivant le transfert de charge global en effectuant une moyenne entre les rapports des charges topologiques  $Q(\Omega)$  et les états d'oxydation nominaux  $OS(\Omega)$  correspondants par :

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{\Omega} \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (\text{III-6})$$

Il a été prouvé que cet indice  $\delta$  décrivait le degré d'ionicité du cristal [22] ;  $1 - \delta$  donnera quant à lui le degré de covalence. De plus, nous pouvons définir une échelle d'ionicité à partir des charges. Une analyse microscopique des propriétés locales montre des charges similaires ( $Q(\Omega)$ ) dans les structures de zircon et de scheelite mais avec des volumes atomiques différents pour chaque ion associé. Nous avons trouvé que les ions  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  contribuent respectivement avec une charge nette égale à 2.79e, 2.33e et -1.28e dans la phase de zircon et avec un 2.78e, 2.23e et -1.28e dans la scheelite. Les charges topologiques  $Q(\Omega)$  ne sont pas proches des charges nominales (OS). Cette différence explique le pourcentage élevé d'échange et de transfert de charge indiqué pour chaque atome. Le degré d'ionicité est  $\delta = 96\%$  dans les structures de zircon et de scheelite. La première caractéristique remarquable est que l'observable

intégré interne de ces bassins confirme une image de la liaison ionique, avec un fort degré de polarisation entre les constituants du cation et de l'anion.

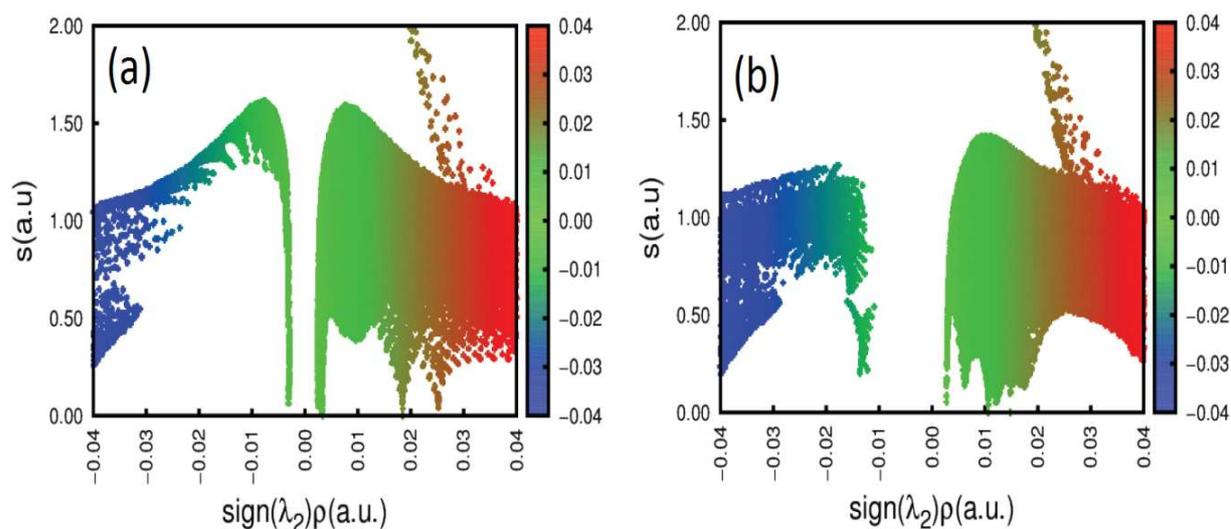
Il existe dans la pratique une autre famille de liaisons qui est très différente que celles ioniques ou covalentes ; il s'agit d'interactions fortes et faibles à effet liant et anti-liant dans le cristal. La nature de ces interactions est purement électrostatique. L'importance de cet effet dépend de l'aspect quantitatif d'atomes dans la structure. Donc, la nature ionique de notre composé fait aussi penser aux interactions électrostatiques qui peuvent être répulsives pour des charges de même signes ou attractive pour celles de signes opposés. La différence de masse atomique entre les cations (Ge et Th) et l'anion O engendre aussi des interactions de type électrostatiques. Le principe d'analyse de ces différentes interactions est basé sur l'analyse des zones de faible densité et cela afin de visualiser et de quantifier approximativement les interactions faibles. La méthode utilisée pour cette tâche est le N.C.I (Non Covalent Interaction). Elle se base essentiellement sur la visualisation de ces endroits de l'espace via un gradient réduit  $S(\rho)$  :

$$\text{N. C. I} = S(\rho) = \frac{1}{C_F} \frac{|\Delta\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (\text{III-7})$$

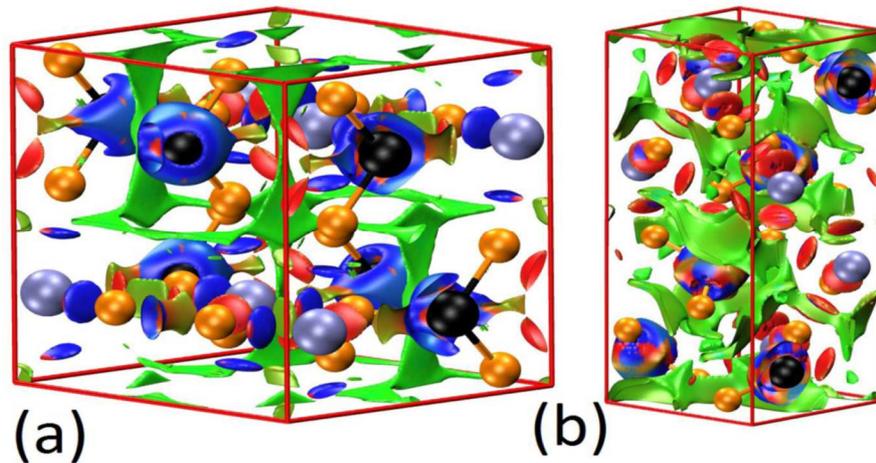
où  $C_F$  désigne la constante de Fermi.

L'analyse de cette grandeur se localise plutôt dans les régions proches de zéro par exemple dans les BCP.  $S(\rho)$  considère conjointement le gradient  $\nabla\rho$  ainsi que la valeur de la densité de charge  $\rho$  du système. De la même manière pour visualiser des isosurfaces de fortes densités de charges, on peut visualiser des isosurfaces ou celles-ci sont très faibles. Afin de distinguer entre le type des interactions, la densité orientée par le signe de  $\lambda_2$  est en outre utilisée ( $\lambda_2$  est la deuxième valeur propre de la matrice Hessienne du gradient de  $\rho$ ) [21]. Un schéma de coloration RVB est choisi pour classer les interactions, où les interactions déstabilisantes de type II sont colorées en rouge, les interactions stabilisatrices de type I sont en bleu et les interactions faibles délocalisées de type III sont en vert. Une intensité marquée des isosurfaces rouge et bleue (à savoir une couleur plus foncée) est associée à une densité locale plus élevée et donc à une interaction plus forte [16].

Les régions NCI délimitent des points critiques interstitiels et cela pour fournir une représentation conforme du réseau de liaisons atomiques, telle que définie par la théorie quantique de l'AIM. Comme indique la représentation du RDG ( $S(\rho)$ ) en fonction la densité sur la figure III-16, nous pouvons localiser des liaisons de connexion plus ou moins faibles qui apparaissent sous la forme d'un ou plusieurs pics pour des densités proches de zéro. Ainsi, il sera possible de définir la nature intrinsèque de l'interaction. La figure III-16 montre que les deux structures révèlent un chevauchement beaucoup plus faible entre les densités, produisant des pics à courbure positive proches de zéro. Pour permettre une visualisation facile des contributions cation-anion et anion-anion dans le tracé  $S(\rho)$ , une représentation tridimensionnelle de l'isosurface N.C.I est préférable (voir la figure III-17).



**Fig. III-16** : représentation du RDG ( $S(\rho)$ ) en fonction de la densité (a) pour la scheelite et (b) pour le Zircon



**Fig. III-17** :Tracé 3D NCI pour le composé  $\text{ThGeO}_4$ , (a) pour le zircon et (b) pour la structure en sheelite.

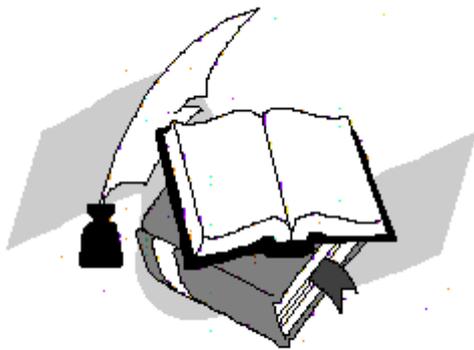
Sur la figure III-17 on peut distinguer des isosurfaces en forme de disque qui apparaissent entre les ions, celle-ci, représentent la liaison ionique. En plus, une forte attraction est montrée entre les ions du thorium et de l'oxygène, et autour des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  (ceci n'apparaissent que pour les groupes  $\text{ThO}_8$  liés aux ions d'oxygène). Les liaisons entre les groupes  $(\text{ThO}_8)$ – $(\text{GeO}_4)$  ont une densité plus forte et se caractérisent par une répulsion facilement perceptible par un cercle rouge entourant la zone de liaison. Cependant, pour les plus grands anions, cette répulsion est plus petite et seules des surfaces vertes sont observées. Aussi des isosurfaces bicolores apparaissent pour les cas des angles  $\text{O-Ge-O}$ , notamment dans les fermetures d'anneaux. Ces faibles densités résultent de la stabilité de la cellule (révélées par la couleur bleue), contrebalancées par des interactions déstabilisantes dues à un encombrement stérique (révélé par la couleur rouge). Il est à noter que pour la phase scheelite à 2 GPa, les iso surfaces vertes sont plus prononcées en raison de l'orientation du Polyèdre  $\text{ThO}_8$  qui provoque une dispersion de type non covalente. Cela stipule que la distorsion provoquée par l'application de la pression engendre plusieurs interactions de type non covalent dans le  $\text{ThGeO}_4$ .

## Références

- [1] Errandonea D., Manjón F. J. and Somayazulu M. et al., Effects of pressure on the local atomic structure of  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{YLiF}_4$ : mechanism of the scheelite to wolframite and scheelite-to-fergusonite transitions, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 1087 (2004).
- [2] Christofilos D., Arvanitidis J. and Kampasakali, E et al., High pressure Raman study of  $\text{BaMoO}_4$ , *physica status solidi (b)*, **241**, 3155 (2004).
- [3] Crichton W. A. and Grzechnik A. Crystal structure of calcium molybdate,  $\text{CaMoO}_4$ , a scheelite-type to fergusonite-type transition in powellite at  $P > 15$  GPa, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **219**, 369 (2004).
- [4] Christofilos D., Ves S. and Kourouklis G. A., Pressure induced phase transitions in alkaline earth tungstates, *physica status solidi (b)*, **198**, 539 (1996).
- [5] Achary S. N., Patwe S. J. and Krishna P. S. R. et al., Crystal structure analysis of Scheelite and Zircon type thorium germanates: A neutron diffraction study, *Journal of alloys and compounds*, **438**, 274 (2007).
- [6] Kresse G. and Joubert D, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method, *Physical Review B*, **59**, 1758 (1999).
- [7] Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M., Perdew, burke, and ernzerhof reply, *Physical Review Letters*, **80**, 891 (1998).
- [8] Heyd J., Scuseria G. E. and Ernzerhof M., Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of chemical physics*, **118**, 8207 (2003).
- [9] Murnaghan F. D., The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, **30**, 24 (1944).
- [10] Errandonea D., Kumar R. S. and Gracia, L. et al., Experimental and theoretical investigation of  $\text{ThGeO}_4$  at high pressure, *Physical Review B*, **80**, 094101 (2009).
- [11] Ennaciri A., Kahn, A. and Michel D., Crystal structures of  $\text{HfGeO}_4$  and  $\text{ThGeO}_4$  germanates. *Journal of the Less Common Metals*, **124**, 105 (1986).
- [12] Born M. and Huang K., Dynamical theory and experiment, Vol 1, Springer, Berlin (1982).

- [13] Yamamoto M., Kitamura, T. and Ogata T., Influence of microscopically distributed inhomogeneity and anisotropy of grains on high-temperature crack propagation properties of directionally solidified superalloy, *Engineering Fracture Mechanics*, **75**, 779 (2008).
- [14] Constantinescu, A. and Korsunsky, A., *Elasticity with Mathematica: An Introduction to Continuum Mechanics and Linear Elasticity*, Cambridge University Press., (2007).
- [15] Lau K. and McCurdy A. K., Elastic anisotropy factors for orthorhombic, tetragonal, and hexagonal crystals, *Physical review B*, **58**, 8980 (1998).
- [16] Belarouci S. Etude des propriétés locales des semi-conducteurs soumis à des forces externes, *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen (2019).
- [17] Otero-de-la-Roza A., Abbasi-Pérez D. and Luaña, V., Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Computer Physics Communications*, **182**, 2232 (2011).
- [18] Mebrouki M., Ouahrani T. and Çiftci Y. Ö., Unraveling Thermal and Dynamical Properties of the Cubic BaVO<sub>3</sub> Perovskite from First-Principles Calculation. *International Journal of Thermophysics*, **37**, 71 (2016).
- [19] Ouahrani T., Calcul des Propriétés Structurales, Thermiques et Optiques des composés chalcopirite par la méthode FP-(L)APW, *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen (2011).
- [20] Flórez M., Contreras-García J. and Recio, J. M. et al., Erratum: Quantum-mechanical calculations of zircon to scheelite transition pathways in Zr Si O<sub>4</sub>, *Physical Review B*, **79**, 189903 (2009).
- [21] Bader R.F.W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [22] Mori-Sánchez P., Pendás A. M., and Luaña V., A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 14721 (2002).

# *Conclusion générale*



*L*e long de cette thèse, notre quête a été orientée vers la compréhension des propriétés de stabilités, dynamiques et électroniques du composé hôte ThGeO<sub>4</sub> par le biais d'une méthode quantique. Pour ce faire, et dans le souci de tirer des informations adéquates de cette étude, nous avons mis en exergue le rôle primordial de la structure étudiée et de sa réaction à l'application d'une pression hydrostatique.

Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes augmentée de type (APW). Grâce à nos simulations on a pu substituer aux données expérimentales, les calculs théoriques en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène d'anisotropie structurelle du ThGeO<sub>4</sub>. De ce fait, l'utilisation d'une méthode fine comme la D.F.T est donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes. Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'industrie et son omniprésence dans notre vie quotidienne font du composé hôte un sujet idéal pour la recherche scientifique. La recherche de nouveaux cristaux hôtes pour des nouvelles applications, l'amélioration de ceux qui existent déjà et la suppression des effets indésirables passent inéluctablement par une connaissance approfondie de ses propriétés à toutes les échelles.

Dans cette manière de voir les choses, notre travail, centré sur la prédiction théorique des propriétés élastiques, thermiques et de liaison du composé ThGeO<sub>4</sub>, une stratégie fondée sur le premier principe a été suivie. Nous avons trouvé deux séquences dans la transformation structurelle : une de zircon à scheelite et la seconde, de scheelite à une phase de fergusonite. Les pressions de transition calculées dans cette thèse sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Néanmoins, la différence constatée entre la pression de transition calculés par **VASP** et celle prédite par l'expérience est due aux facteurs cinétiques responsables de la nouvelle phase qui apparaissent lors des conditions ambiantes. Le calcul des propriétés thermiques montre une tendance qualitativement différente de la dilatation thermique linéaire pour la phase de zircon et de scheelite.

La dilatation dans la phase stable est essentiellement influencée par la température dans la direction x. Cependant, la structure en scheelite montre plutôt une dépendance pour l'axe des z. Par le calcul des constantes élastiques, nous avons confirmé la stabilité de chaque phase à leur pression la plus stable.

Nous avons également mesuré la différence de degré d'anisotropie entre les phases zircon et scheelite. L'analyse du déplacement ionique en fonction de la pression révèle des distorsions subtiles des groupes  $\text{ThO}_8$ . En effectuant une analyse du gradient de densité réduite, nous avons fourni un aperçu plus approfondi de l'anisotropie structurelle entre la phase zircon-scheelite. Les interactions existantes semblent être liées à une transition continue entre des liaisons attractives et répulsives cation-anion. Ces interactions sont liées aux interactions dispersives au sein du cristal. L'interaction la plus forte en terme de densité électronique au niveau du domaine NCI est liée au contact cation-anion. L'élargissement du champ d'application NCI/AIM que nous avons introduit nous a permis de prouver que l'anisotropie est liée au fait que, lorsque le composé  $\text{ThGeO}_4$  subit une transition de phase du zircon à la phase scheelite, les groupes  $\text{ThO}_8$  portent une transformation déplacée qui implique la rupture et la formation de deux liaisons Th–O. Pour atteindre son état d'équilibre, les dodécaèdres  $\text{ThO}_8$  résultants peuvent prendre une position déformée par rapport à la structure stable du zircon. La différence d'orientation de ces dodécaèdres s'avère être un indice pour expliquer la forte interaction faible stabilisante dans la structure de la scheelite.

Comme perspective, il serait intéressant de moduler les propriétés électroniques du composé étudié en le dopant des hôtes de grande masse atomiques. De cette manière, on pourra élargir le domaine d'application de ce composé à d'autres fenêtres d'utilisation industrielle. Le composé étudié est aussi intéressant s'il est surfacée à d'autres absorbants, cela devrait susciter un autre genre d'étude basé sur le calcul du transport électronique.

## Abstract

We investigate the electronic, thermodynamic and bonding properties of the  $\text{ThGeO}_4$  host material by means of pseudo-potential method within the framework of density functional theory. Zircon-type  $\text{ThGeO}_4$  is found to undergo a pressure-driven phase transition to tetragonal scheelite structure, and beyond to monoclinic fergusonite ones. Emphasis is placed on the trends of the dynamical stability and anisotropic behavior related to structural phase transition. Linear as well as cubic thermal expansion component show a different directional dependence as a function of temperature for the investigated polymorphs of the compound. The origin of the difference in the unit cell expansion is found to be related to the distortion of the  $\text{ThO}_8$  dodecahedra. The analysis of the non-covalent dispersion of the zircon and scheelite structures reveals a counter-balance between destabilizing interactions due to steric crowding and the current attractive and repulsive ones.

**Keywords:** Host materials, Elastic properties, Electronic properties, First-principles calculations

## Résumé:

Nous étudions les propriétés électroniques, thermodynamiques et de liaison du matériau hôte  $\text{ThGeO}_4$  à l'aide d'une méthode de pseudo-potentiel dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle. On a découvert que  $\text{ThGeO}_4$  de type zircon subissait une transition de phase induite par la pression vers la structure tétragonale en scheelite et au-delà vers la structure en fergusonite monoclinique. L'accent est mis sur les tendances de la stabilité dynamique et du comportement anisotrope liées à la transition de phase structurale. Les composants de dilatation thermique linéaires et cubiques montrent une dépendance directionnelle différente en fonction de la température pour les polymorphes étudiés du composé. Il a été déterminé que l'origine de la différence dans l'expansion des cellules unitaires était liée à la distorsion du dodécaèdre  $\text{ThO}_8$ . L'analyse de la dispersion non covalente des structures de zircon et de scheelite révèle un contrepois entre les interactions déstabilisantes dues à la surpopulation stérique et les interactions actuelles attractives et répulsives.

**Mots clés :** Matériaux hôtes, Propriétés élastiques, Propriétés électroniques, Calculs de principes premiers

## ملخص:

نحن نبحث في الخصائص الإلكترونية والديناميكية الحرارية والترابط للمادة المضيفة  $\text{ThGeO}_4$  عن طريق طريقة الإمكانات الزائفة في إطار نظرية الكفاءة الوظيفية. تم العثور على نوع  $\text{ThGeO}_4$  ليخضع لمرحلة انتقال مدفوعة بالضغط إلى هيكل رباعي رباعي الشيليت ، وما بعده إلى هيكل فيرغسونيت أحادي الطبقة. يتم التركيز على اتجاهات الاستقرار الديناميكي والسلوك متباين الخواص المتعلقة بالانتقال المرحلة الهيكلية. يُظهر مكون التمدد الحراري الخطي والمكعب اعتمادًا اتجاهيًا مختلفًا كدالة لدرجة الحرارة للأشكال المتعددة المختبرة من المركب. تم العثور على أصل الفرق في تمدد خلية وحدة يرتبط تشويبه  $\text{ThO}_8$  دودكاهيدره يكشف تحليل التشتت غير التساهمي لهياكل الزركون والشيليت عن توازن معاكس بين التفاعلات المزعزعة للاستقرار بسبب الازدحام الجامد والتفاعلات الحالية الجذابة والمنبهة.

**الكلمات الدالة:** المواد المضيفة، الخصائص المرنة، الخصائص الإلكترونية، الحسابات المبدئية