

## TABLE DES MATIÈRES

### Partie I : Cadre théorique

#### Chapitre 2 : Formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW)

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Hamiltonien d'un système physique .....                             | 8  |
| 2.2. Approximation de Born Oppenheimer .....                             | 9  |
| 2.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn ..... | 12 |
| 2.3.2. Approche de Kohn-Sham.....  | 16 |
| 2.3.3. Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT.....          | 19 |
| 2.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....                  | 19 |
| 2.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....                 | 22 |
| 2.4. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....              | 25 |
| 2.4.1. Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham ..... | 27 |
| 2.4.2. L'approche d'ondes planes .....                                   | 28 |
| 2.4.2.1. Symétrie cristalline et théorème de Bloch.....                  | 28 |
| 2.4.2.1.1. Symétrie cristalline.....                                     | 28 |
| 2.4.2.1.2. Théorème de Bloch .....                                       | 29 |
| 2.4.3. L'approche des pseudopotentiels (PP).....                         | 33 |
| 2.4.3.1. Concept des pseudopotentiels .....                              | 33 |
| 2.4.3.2. Théorie des pseudopotentiels .....                              | 34 |
| 2.4.3.3. Pseudopotentiel à norme conservée .....                         | 36 |
| 2.4.3.4. Construction et génération d'un pseudopotentiel ab-initio ..... | 37 |
| 2.4.3.5. Pseudopotentiels ultra doux (US-PP).....                        | 39 |
| 2.5. Détails de calculs.....   | 45 |
| 2.5.1. Description du Code de calcul .....                               | 45 |
| 2.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP.....       | 45 |
| 2.5.3. L'optimisation de la géométrie d'équilibre .....                  | 46 |
| 2.5.4. Structure de bandes et densité d'états.....                       | 47 |
| 2.5.5. Calcul des charges .....  | 48 |
| 2.5.6. Calcul des paramètres optiques.....                               | 49 |
| 2.5.7. Méthode de calcul des constantes élastiques .....                 | 49 |

|   |    |
|---|----|
| 2.5.8. Calcul des propriétés thermodynamiques ..... | 50 |
| 2.5.9. Paramètres de calculs .....                  | 52 |
| Références bibliographiques .....                   | 54 |

## **Partie II : Résultats et discussions**

### **Chapitre 3 : Propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des composés spinelles $\text{SnX}_2\text{O}_4$ ( $\text{X} = \text{Mg}$ et $\text{Zn}$ )**

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Introduction .....  | 57 |
| 3.2. Propriétés structurales .....   | 57 |
| 3.2.1. Étude des paramètres du réseau cristallin à pression nulle .....            | 57 |
| 3.2.1.1. Description structurale .....   | 57 |
| 3.2.1.2. Paramètres structuraux à pression nulle .....                             | 58 |
| 3.2.1.3. Stabilité thermodynamique .....   | 59 |
| 3.2.2. Équation d'état et paramètres structuraux sous pression .....               | 60 |
| 3.3. Propriétés électroniques et liaisons chimiques .....                          | 66 |
| 3.3.1. Étude de la structure électronique à pression d'équilibre .....             | 66 |
| 3.3.1.1. Analyse de la structure des bandes électroniques .....                    | 66 |
| 3.3.1.2. Analyse de la densité d'états totales et partielles .....                 | 69 |
| 3.3.1.3. Analyse des liaisons chimique .....                                       | 71 |
| 3.3.1.4. Étude de la masse effective .....   | 72 |
| 3.3.2. Étude de l'effet de la pression sur la structure électronique .....         | 73 |
| 3.3.2.1. Analyse de la structure des bandes électroniques sous pression .....      | 73 |
| 3.3.2.2. Analyse des liaisons chimiques et transfert de charge sous pression ..... | 76 |
| 3.4. Étude des propriétés optiques .....   | 76 |
| 3.4.1. Étude à pression nulle .....  | 77 |
| 3.4.1. 1. Fonction diélectrique .....  | 77 |
| 3.4.1.2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction .....                    | 79 |
| 3.4.1. 3. Réflectivité et fonction de la perte optique .....                       | 82 |
| 3.4.1.4. Absorption et conductivité optique .....                                  | 83 |
| 3.4.2. Étude de quelques paramètres optiques sous pression .....                   | 85 |
| 3.5. Propriétés élastiques et leurs propriétés relatives .....                     | 87 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.5.1. Étude des propriétés élastiques à pression nulle .....                            | 88  |
| 3.5.1.1. Constantes élastiques en état monocristallin.....                               | 88  |
| 3.5.1.2. Étude d'anisotropie élastique .....   | 88  |
| 3.5.1.3. Stabilité mécanique .....   | 89  |
| 3.5.1.3. Calcul des vitesses d'ondes élastiques anisotropes .....                        | 89  |
| 3.4.1.4. Propriétés élastiques en état polycristallin .....                              | 91  |
| 3.5.1.5. Vitesses acoustique isotropes et température de Debye.....                      | 94  |
| 3.5.2. Effet de la pression sur quelques paramètres élastiques .....                     | 95  |
| 3.5.2.1. Effet de la pression sur les constantes élastiques .....                        | 95  |
| 3.4.2.2. Étude de la stabilité mécanique sous pression .....                             | 97  |
| 3.5.2.3. Effet de la pression sur les modules élastiques $B$ , $G$ et $E$ .....          | 98  |
| 3.5.2.4. Effet de la pression sur le rapport de Poisson et la température de Debye ..... | 100 |
| 3.6. Propriétés thermodynamiques .....   | 100 |
| 3.6.1. Variation du volume sous température.....   | 101 |
| 3.6.2. Module de compressibilité .....   | 102 |
| 3.6.3. Coefficient d'expansion thermique .....   | 103 |
| 3.6.4. Capacité calorifique à volume constant $C_V$ .....                                | 104 |
| 3.6.5. Capacité calorifique à pression constante $C_P$ .....                             | 106 |
| 3.6.6. Température de Debye .....  | 107 |
| 3.7. Conclusion.....   | 108 |
| Références Bibliographies.....   | 111 |