

Université de Lille 1 Sciences et Technologies
Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR 8107)

Année: 2008-2009

N° 4362

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Discipline: Génie Civil

Présentée et soutenue publiquement par

Nezha TALEB

le 25 Mars 2009

Etude par dynamique moléculaire du comportement élastique et vibrationnel des roches sous pression: cas du carbonate de calcium et de la strontianite

JURY

M. Jean-Claude ROBINET, Professeur, INSA de Rennes	Président
M. Joseph HUGEL, Professeur, Université de Metz	Rapporteur
M. Mohamed FERHAT, Professeur, USTO, Oran, Algérie	Rapporteur
M. Erick CARLIER, Professeur, Polytech'Lille-ULST	Examineur
M. André POSTNIKOV, Maître de conférences (HDR), Université de Metz	Examineur
M. Isam SHAHROUR, Professeur, Polytech'Lille-ULST	Examineur
M. Ali ZAOUI, Professeur, Polytech'Lille-ULST	Directeur de Thèse

Introduction générale

L'étude des carbonates constitue un sujet d'intérêt considérable vu leur abondance dans la croûte terrestre et du fait qu'ils représentent un réservoir important de carbone. Parmi ces carbonates, nous citons le carbonate de calcium CaCO_3 , qui appartient au groupe calcite, le plus étudié de cette famille. Bien que de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur cette roche dans le but de connaître ses différentes propriétés en volume et en surface, beaucoup de questions restent à élucider, notamment sur le comportement de cette roche dans un environnement de température et de pression extrêmes.

Contrairement au carbonate de calcium, la strontianite (SrCO_3) appartenant au groupe aragonite a été peu étudiée et nécessite la détermination de beaucoup d'informations notamment en ce qui concerne la stabilité et la structure des phases sous pression.

L'objectif principal de ce travail est d'entreprendre une étude détaillée des propriétés mécaniques et vibrationnelles de ces deux roches (CaCO_3 et SrCO_3) sous l'effet de la pression en utilisant la méthode de dynamique moléculaire. Cette étude sera réalisée par le biais d'un modèle de potentiel approprié décrivant les interactions inter-atomiques. Dans le cas de la strontianite, un ajustement des paramètres de potentiel est nécessaire vu l'absence de travaux théoriques. Ceci constitue un apport préliminaire important pour de futurs travaux sur cette roche.

Compte tenu de la nature de notre travail qui se base sur une étude de type dynamique moléculaire classique, il est important de tester la validité du champ de force utilisé afin de confirmer le bon choix du modèle de potentiel descriptif et sa transférabilité. Ceci est réalisé à travers d'une étude préalable des propriétés structurales incluant les paramètres du réseau cristallin, les modules de rigidité, les constantes d'élasticité ainsi que le spectre de diffraction par rayons X. D'autres quantités mécaniques seront en même temps évaluées tels que le module de Young, le coefficient de Poisson et les vitesses d'onde élastiques longitudinales et transversales. Ces dernières quantités constituent un intérêt particulier dans le domaine du génie civil, plus spécialement pour les études sismiques, puisqu'elles renseignent sur la nature du terrain et sa spécificité.

Une roche est assez souvent exposée à des contraintes externes qui sont en général de nature géologiques, ce qui l'expose à des effets de pression intenses pouvant aller à plusieurs Giga-Pascals. A cet effet il est important de comprendre et de prédire le comportement des roches sous l'effet de la pression et de suivre leurs évolutions afin d'extraire leur nouvelles propriétés.

Pour des pressions importantes, et selon la nature de la roche, la disposition atomique initiale

ne sera plus appropriée et un nouvel arrangement atomique plus stable énergétiquement s'impose. Le système va connaître une transition de phase structurale le portant vers une phase nouvelle avec une nouvelle nature cristallographique et de nouvelles propriétés avec des caractéristiques physico-chimiques spécifiques.

Sur le plan expérimental la technique d'évaluation de la pression de transition sous hautes pressions est la cellule à enclume de diamant. Théoriquement les études de prédiction sont essentiellement réalisées à travers le calcul de l'énergie totale en fonction de la variation du volume pour différentes structures cristallines ou bien à travers l'étude de la variation de l'enthalpie en fonction de la pression. Ces études se basent dans de nombreux cas sur des approches classiques ou des méthodes de type *ab initio* pour l'obtention des valeurs énergétiques.

La roche CaCO_3 a connu un nombre non négligeable d'études à la fois expérimentales et théoriques visant à trouver la valeur de la pression de transition de phase structurale et la nature cristalline de cette phase. Ces études ont été très controversées avec une incertitude quant à la connaissance précise de la pression nécessaire pour changer la phase structurale de la roche et également la vraie structure atomique vers laquelle le système va se transformer en se réarrangeant de la façon la plus stable énergétiquement.

Pour le SrCO_3 , en l'absence d'étude théorique préalable concernant l'effet de la pression et la transition de phase structurale induite, ce travail constitue une étude prédictive aussi complète que possible qui permettra une connaissance préalable des propriétés de cette roche et de son comportement sous une sollicitation extérieure telle que la pression. La prise de connaissance de ces données aura sans doute un impact sur de futurs travaux et stimulera expérimentalistes et théoriciens à explorer d'autres voies d'études.

Afin de lever les ambiguïtés concernant la transition de phase du CaCO_3 et permettre en même temps d'avoir un maximum d'information sur la SrCO_3 jusqu'ici peu étudié, nous envisageons d'évaluer la pression correspondant à la transition de phase structurale de différentes façons. Ainsi, l'étude sera entreprise à la fois:

- (i) A travers la variation des modes de phonons. En effet l'analyse des courbes de dispersion des phonons montrent des modes mous qui ont tendance à décroître avec la pression. Le point de cassure des modes et plus précisément la variation de sa fréquence de vibration montre un changement abrupte qui est signe de la transition de phase structurale.
- (ii) La variation des vitesses d'onde élastique longitudinale et notamment transversale. Nous pouvons extraire la valeur de la transition qui sera connue à partir d'un point

singulier sur la courbe de variation.

- (iii) La variation de l'enthalpie avec la pression pour différentes phases. Ceci donne un point de croisement permettant d'évaluer et d'identifier la transition. Cette même étude sera complétée par une autre concernant la variation de l'énergie totale en fonction de la pression et également la variation du volume en fonction de la pression pour des phases différentes.

Ce manuscrit est organisé comme suit. Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique détaillée sur les carbonates. Les différentes propriétés des roches de carbonate de calcium et de strontianite ainsi que leurs différents domaines d'applications seront passés en revue. Ensuite, nous présenterons les différents travaux expérimentaux et théoriques effectués sur ces roches.

Dans le deuxième chapitre, on distinguera deux parties : la partie modélisation et celle de la simulation numérique. Dans la première partie, nous donnerons un aperçu sur les champs de force empirique développés pour modéliser les différents caractères de liaison qui peuvent exister dans une roche. Nous terminerons cette partie par une étude comparative avec l'approche quantique. Dans la seconde partie, on présentera les techniques de simulation utilisées pour effectuer ces travaux de recherche, à savoir la méthode de minimisation d'énergie et la méthode de dynamique moléculaire. Les détails sur le déroulement de la simulation ainsi que sur les différents algorithmes et les ensembles utilisés seront présentés.

Le troisième chapitre se consacre aux résultats obtenus et leur analyse qualitative et quantitative. Deux parties seront développées, une sur le carbonate de calcium et l'autre sur la strontianite.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale sur l'ensemble du travail réalisé en mettant l'accent sur les résultats les plus marquants dans cette thèse.

Chapitre 1

Aperçu sur les roches de type carbonates

I. Introduction

I.1. Les roches

On appelle roche tout matériau de l'écorce terrestre autre que l'eau et la glace, présentant le même aspect sur de très grandes étendues. Ces roches sont constituées de l'assemblage de plusieurs minéraux. Les roches sont généralement solides (banc de calcaire, massif de granite...), mais parfois plastiques (argiles), meubles (sables, cendres volcaniques...), voire liquides (pétrole) ou gazeuses (gaz naturel); les roches sont constituées de petits éléments, visibles ou non à l'œil nu. Dans les roches cristallines, les éléments sont des minéraux bien caractérisés (par exemple, cristaux de quartz, mica et feldspath dans un granite ou un gneiss) [1-4].

Dans les roches sédimentaires, les éléments sont des restes d'altération de roches plus anciennes (argiles, grains de sable, galets...) ou de débris organiques (fossiles, morceaux de coquille, test de micro-organismes...). Ces éléments appelés sédiment peuvent avoir été cimentés par une matière en solution dans l'eau (calcaire, silice...).

Au microscope, on s'aperçoit que les constituants des roches sont eux-mêmes composés de minéraux. Par exemple, un coquillage est constitué de calcaire et/ou d'aragonite. L'intérêt de l'étude des roches est primordial pour comprendre la composition du sol, car la destruction d'une roche permet la formation de nouveaux minéraux au cours d'une altération, qui est la dissolution des carbonates par les eaux acides (eau de pluie avec le dioxyde de carbone).

I.2 Les minéraux

Les minéraux sont les constituants des roches [2-6], mais ils ne sont bien caractérisés que dans les roches dites cristallines. La caractéristique essentielle d'un minéral est d'être cristallisé. Il y a toutefois des minéraux non cristallisés dits amorphes. Un minéral est caractérisé par sa formule chimique et la forme sous laquelle il cristallise. On peut en conséquence définir un nombre limité d'espèces minérales qui est d'environ 3600 espèces. On distingue dix classes de minéraux:

I. Les éléments (103 éléments de la classification de Mendeleev).

II. Les sulfures.

III. Les halogénures.

IV. Les oxydes.

V. Les carbonates.

VI. Les borates.

VII. Les sulfates.

VIII. Les phosphates.

IX. Les silicates.

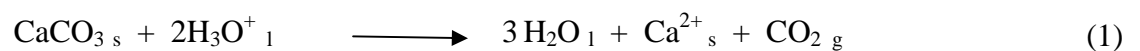
X. Les minéraux organiques.

Dans notre étude, nous nous intéressons à la classe V, celle des carbonates, en particulier le carbonate de calcium CaCO_3 et le carbonate de strontium SrCO_3 . L'intérêt de cette étude est d'utiliser les techniques de simulation numériques et d'entreprendre une étude comparative des propriétés mécaniques entre deux roches du même groupe mais faisant partie de classes différentes. Dans ce qui suit nous présenterons en détail le groupe des carbonates.

II. Les carbonates

Ce sont des minéraux avec une formule chimique de XCO_3 . X représente un élément métallique bivalent: Ca, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, Pb. Dans l'anion carbonate CO_3^{2-} chaque atome de carbone est le centre d'un triangle équilatéral, et chaque sommet de ce triangle est occupé par l'atome d'oxygène (figure 1). Afin de reconnaître un carbonate dans un composé organique ou inorganique, un test à l'acide peut être fait: en présence de l'ion hydrogène, le radical carbonate devient instable et se brise.

Au contact de HCl, les ions CO_3^{2-} forment du dioxyde de carbone CO_2 , dont le dégagement gazeux est observable sous forme d'effervescence (1) :



Les indices s, l et g représentent respectivement l'état solide, liquide et gazeux. L'ion carbonate peut être combinés avec l'un des cation bivalents : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} pour former deux séries isomorphes. Celle de la calcite cristallisant dans le système rhomboédrique et celle de l'aragonite cristallisant dans le système orthorhombique.

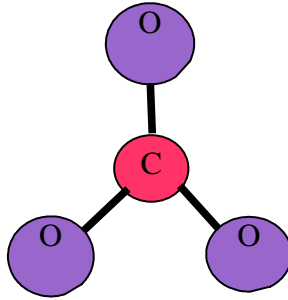


Figure 1. Structure de l'anion carbonate CO_3^{2-}

Dans le cas de Ca^{2+} , par exemple, le composé correspondant est le carbonate de calcium qui présente seul un polymorphisme dans chacune des deux séries. Pour les autres carbonates, le cation détermine la structure du minéral. Celle-ci est rhomboédrique et isomorphe de la calcite quand ils contiennent des cations de taille relativement petite (Ca, Fe_2 , Mg, Zn, Co). Elle est orthorhombique et isomorphe de l'aragonite quand ils contiennent des cations de taille plus importante (Sr, Ba, Pb). La dimension de l'ion calcique satisfait simultanément les conditions des deux types de structure et permet d'expliquer le dimorphisme de CaCO_3 .

II. 1. Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un minéral chimique, c'est le composant principal du calcaire et de la craie, mais également du marbre. C'est aussi le principal constituant des coquilles d'animaux marins et des escargots. Le carbonate de calcium cristallise naturellement sous deux formes cristallines principales: l'aragonite et la calcite. Les deux autres formes cristallines sont plus rares. La vaterite et l'hexa-hydrate sont des formes intermédiaires peu stables qui évoluent vers la calcite.

II.1. 1. La phase aragonite

L'aragonite est le polymorphe de haute température et haute pression du carbonate de calcium, le polymorphe stable en conditions ambiantes est la calcite. Elle fut découverte en 1797 à Molina de Aragón en Espagne (Figure 2). Ce matériau est utilisé sous forme de granules de taille allant de 300 à 450 μm pour le comblement des défauts parodontaux et de 600 à 1000 μm pour le comblement d'alvéoles après extraction dentaire.

L'aragonite est orthorhombique holoèdre $2/m\ 2/m\ 2/m$, classe bipyramidale (voir figures 2 et

3). Elle est souvent transparente à translucide [2]. Elle peut avoir plusieurs couleurs: blanc-gris à jaune pâle, nuancé de bleu, vert, violet ou rouge. Elle peut être également incolore.

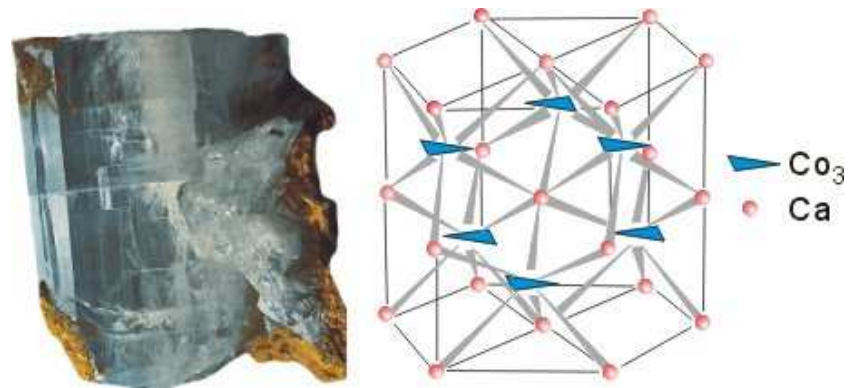


Figure 2. Image représentative et structure cristalline de la phase aragonite.

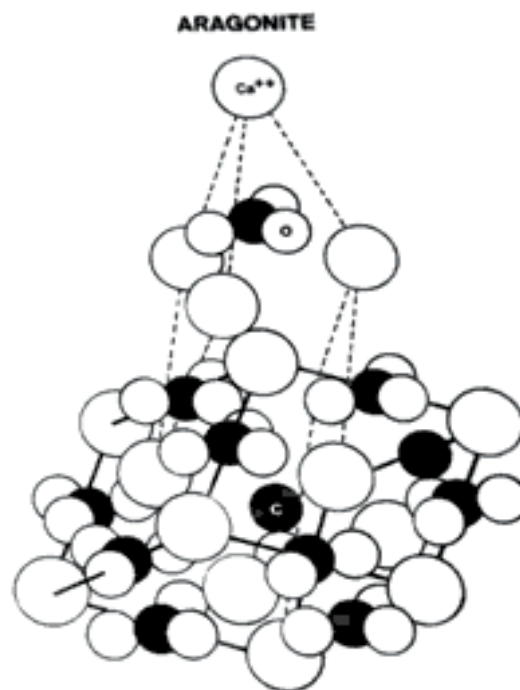


Figure 3. Système Orthorhombique (distribution détaillée des atomes)

II.1. 2. La calcite

La calcite est un minéral chimique ou biochimique (bio minéralisation) composé de carbonate naturel de calcium (CaCO_3). C'est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires: calcaires, marnes. C'est un des carbonates les plus abondants.

La calcite pure est de couleur blanche. La présence de cations autres que le calcium, et notamment de métaux de transition, lui donne une coloration allo chromatique: jaune, orange, rouge, vert, bleu, brun et gris (Voir Figure 4).

La calcite, sous ses formes issues de l'industrie extractive (calcaire, carbonate de calcium) a de très grandes applications industrielles comme dans le domaine de construction en génie civil (ciment, chaux, pierres d'ornement, ...). Elle peut être également utilisée comme fondant dans la verrerie ainsi que dans le domaine de la métallurgie. Elle fournit des matières premières pour l'industrie chimique, pour la fabrication d'engrais et pour beaucoup d'autres usages. Cristallisée, la calcite est parfois appelée spath d'Islande, dont les plus beaux cristaux furent utilisés dans la polarisation de la lumière.

Les produits de chaux agricole sont utilisés pour augmenter le pH des sols, ce qui augmente le rendement des cultures dans plusieurs conditions des sols. Par ailleurs, l'utilisation de la chaux agricole pour ajuster le pH des sols peut réduire les niveaux de toxicité du manganèse, du fer et de l'aluminium.

La calcite cristallise dans le système trigonal « ou rhomboédrique » et dans une palette infinie de cristaux. L'unité du réseau est un rhomboèdre aigu (Voir Figure 5 et Figure 6), contenant deux molécules de CaCO_3 .



Figure 4 : Image de la calcite

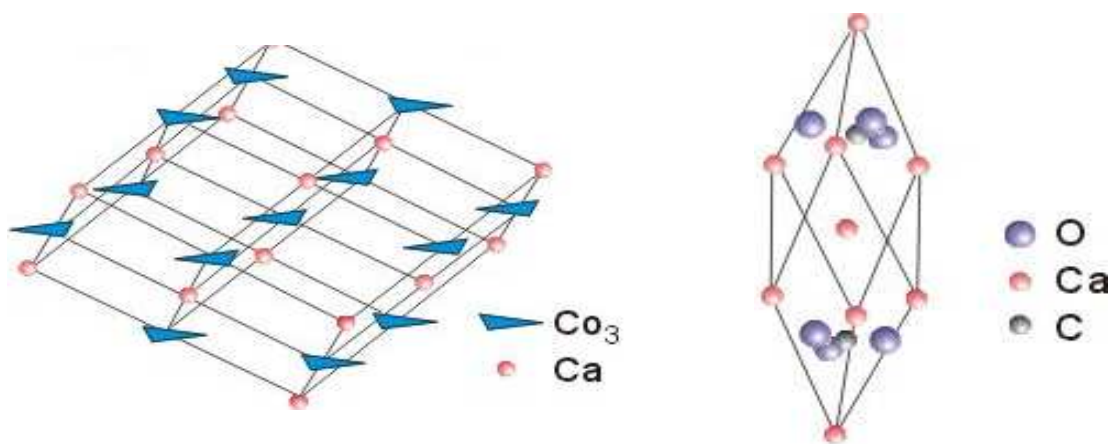


Figure 5. Système rhomboédrique contenant la calcite.

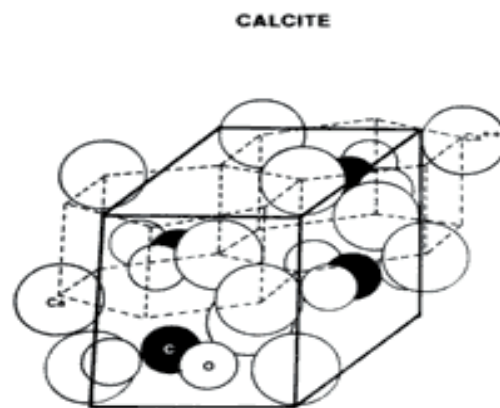


Figure 6. Système Rhomboédrique (Distribution des atomes).

II.1. 3. Autres variétés de la phase calcite: la vatérite

La vatérite est un cristal de carbonate de calcium. Elle se présente soit sous la forme d'aiguilles (figure 7) plutôt trapues nettement plus que celle de l'aragonite qui s'articule plus qu'elle ne se macle, soit sous forme de "fleurs", soit sous forme de lentilles. Ces formes découlent de cristallisations relativement lentes, en milieu pur.



Figure 7. Image de la vatérite

La vatérite est un cristal fort instable qui se solubilise assez facilement (alors que la calcite se solubilise peu) pour se recristalliser en calcite. Ainsi, les gisements de calcaire (carrières), n'en contiennent pas. À température ambiante, la vatérite sèche est stable au moins 10 ans. Elle porte aussi le nom de " μ -CaCO₃" et son nom est donné en l'honneur d'Abraham Vater.

II.2. La strontianite

La strontianite est un minéral composé de carbonate naturel de strontium (figure 8), cristallisant dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace PMCN.



Figure 8. Image de la strontianite

La strontianite est un minéral hydrothermal de basse température, souvent associé avec la barytine, la célestine et la calcite. La plupart des strontianites sont des solutions solides $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$, où le strontium peut être remplacé par le calcium jusqu'à une proportion molaire de 27 % (voir figure 9).

Des minéraux comportant des proportions mineures de baryum, uranium et thorium ont également été trouvés. Dans les acides, le SrCO_3 bouillonne et se dissout, foisonne au chalumeau en forme de chou-fleur, et colore la flamme en rouge carmin.



Figure 9. La strontianite sur la calcite.

En ce qui concerne l'atome de strontium, il a été isolé par Sir Humphry Davy (Angleterre) en 1808 après que son oxyde fut identifié dans le minerai d'une mine près de Strontian (village d'Écosse). La strontianite SrCO_3 a été découverte en 1790 par Thomas Charles Hope. Celui-ci s'était appuyé sur les travaux de William Cruikshank et Adair Crawford, les premiers à postuler l'existence d'un élément inconnu dans la strontianite.

Le SrCO_3 est très utilisé dans l'industrie de la céramique et l'industrie verrière pour faire du verre irisé. Il est ajouté au verre de la dalle des tubes cathodiques en couleur pour freiner les rayons X. Du fait de sa faible solubilité, le carbonate de strontium peut être introduit directement dans les glaçures de haute température. Il agit comme fondant des glaçures pour

des températures au-delà de 1090°C et peut également être un fondant très apprécié pour les glaçures ayant un point de fusion d'au moins 650°C lorsqu'il est préalablement fritté. Le carbonate de strontium peut être utilisé pour remplacer le carbonate de baryum vu les propriétés toxicologiques de ce dernier.

Dans le cas du strontium le plus grand danger pour les humains provient des isotopes artificiels Sr89 et Sr90 produit dans les réactions nucléaires. Les retombées radioactives du Sr90, provenant principalement des explosions nucléaires atmosphériques et des accidents de réacteurs de centrales nucléaires ont causé de grandes inquiétudes vu que les isotopes sont déposés dans les os et agissent comme source interne de radiation. Le Sr90 a une demi-vie de 28 ans et émet des particules bêta qui endommagent les cellules formant le sang dans la moelle osseuse. Lorsque le strontium sous forme de carbonate (SrCO_3) est introduit par voie digestive, il peut provoquer des crampes, la contraction douloureuse de différents muscles et un effet purgatif.

III. Aperçu sur les travaux antérieurs sur les carbonates

Les carbonates ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales afin d'appréhender leurs aspects chimiques et physiques, de connaître leurs domaines d'application et même d'essayer de prouver leur existence dans l'espace. Dans ces dernières décennies, l'étude de la structure et des propriétés - de ce genre de minéraux - sous hautes températures et pressions, a constitué l'un des objectifs essentiels des chercheurs. Dans ce contexte, on peut citer les travaux de Vizgirda et al. [7], sur l'étude de la stabilité et de la structure de l'aragonite sous haute pression. Kraft et al. ont concentré leurs recherches sur l'étude par spectroscopie vibrationnelle de l'aragonite et la dolomite sous pressions et températures [8]. Fiquet et al. ont étudié les carbonates MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, et CaCO_3 sous hautes pressions en utilisant la diffraction des rayons X [9]. En 2002 ces travaux ont porté sur l'affinement de la structure de MgCO_3 sous très hautes pressions [10]. Skinner et al. se sont intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques tels que les liaisons interatomiques de la calcite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [11]. Quant aux travaux de Santillan et al. ils ont porté sur l'étude des différents carbonates comme FeCO_3 et MnCO_3 qui sont comparés à $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [12] sous hautes pressions en utilisant la diffraction des rayons X, et la spectroscopie Infrarouge.

En se basant sur des modèles empiriques de la mécanique moléculaire, de nombreux travaux

ont été investigués dans le but de déterminer les propriétés élastiques et optiques de CaCO_3 et d'autres carbonates. Nous citons à titre d'exemple les travaux de Markgraf et al. [13] sur l'affinement de la structure de CaCO_3 et MgCO_3 sous hautes température. Ces travaux sont fait dans le but d'étudier la rotation de l'anion $(\text{CO}_3)^{2-}$ pour les carbonates cristallisant dans le système rhomboédrique à haute température [13]. Quelques années plus tard, des travaux de Paverse et al. ont été élaborés dans le but d'étudier les potentiels interatomiques de CaCO_3 pour la phase calcite et aragonite en se basant sur les données expérimentales pour le fitage des données élastiques et vibrationnelles [14]. Les travaux de Dove et al. [15] ont permis aussi d'établir un nouveau modèle de potentiel interatomique pour la calcite, afin de l'appliquer pour l'étude de la dynamique des atomes, dans les transitions de phases et dans les fractionnements isotopiques [16]. Pour les travaux de Catti et al. une première investigation à été réalisée sur des carbonates, principalement la calcite et la magnésite, en utilisant la mécanique moléculaire [17]. D'autres travaux basés sur la dynamique harmonique ont été effectués sur la calcite et l'aragonite afin d'étudier leurs propriétés thermodynamiques [18]. Les travaux de Pilati et al., quant à eux, ont été réalisé dans le but de calculer les paramètres de déplacement atomiques en utilisant conjointement la cristallographie et des potentiels empiriques dérivant des fréquences vibrationnelles [19].

Le CaCO_3 étant le carbonate le plus répondu sur la surface de la terre, plusieurs chercheurs ont été intéressés par l'étude de sa structure dans différentes phases, comme le cas du groupe d'Oganov [20]. Cette équipe a prédit de nouvelles phases pour le CaCO_3 à différentes pressions, en étudiant à chaque fois la stabilité des différentes phases, en combinant la méthode *ab initio* et les expériences de tests d'élévation de pressions. Par la suite une nouvelle phase post-aragonite stable a été observée à une pression entre 42 GPa et 137 GPa. Pour le CaCO_3 , les simulations apportées par ces chercheurs ont prouvé que l'anion CO_3^{2-} est remarquablement stable sous pression.

Une forte compressibilité anisotropique de la structure des carbonates a relevée une autre indication qui prouve qu'il s'agit d'une nouvelle phase observée à 80GPa et qui est supposée être plus stable que celle observée à 137 GPa. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace $C222_1$ type ortho pyroxène contenant des chaînes tétraédriques CO_4^{4-} . L'équipe d'Ono et al. [21,22] s'est aussi intéressée par ce genre de travaux sur le CaCO_3 et ils ont confirmé les résultats trouvés par Oganov et al. [20] sur la phase post-aragonite et la phase type pyroxène, à des températures supérieures à 1500 K et des pressions dépassant 130 GPa [20, 22]. Une étude concernant la stabilité de la nouvelle phase type pyroxène implique que le dioxyde de carbone peut être stocké au fond de la terre.

En utilisant un modèle atomistique, Parker et al. [23] ont étudié la précipitation à la surface de CaCO_3 ainsi que le processus de sa dissolution. En 2003, Archer et al. [24] ont développé de nouveaux potentiels empiriques pour étudier la première phase de transition entre la calcite I et la calcite II. Dans la même année, Rohl et al. [25] ont corrigé les faiblesses des modèles précédents, en développant un nouveau champ de force pour la calcite. Récemment, en 2007, en utilisant la méthode *ab initio*, Arapan et al. [26] ont obtenu une nouvelle phase aragonite pour le CaCO_3 .

D'un autre côté l'étude de certaines propriétés chimiques telles que la permittivité diélectrique de CaCO_3 dans les sols des zones arides a été effectuée par Lebron et al. [27].

Concernant le SrCO_3 , excepté les travaux de Lin et Liu [28] et ceux d'Ono et al. [29], très peu de travaux ont été effectués sur cette roche. Ceci est probablement dû à l'instabilité de la structure de cette roche sous hautes pressions. C'est pourquoi d'autres travaux ont été réalisés sur d'autres carbonates afin d'établir des comparaisons vu la similitude des structures. Nous citons les travaux de Markgraf et al en 1985 [13] sur l'étude des structures de la magnésite et de la calcite sous hautes températures, et les travaux de Pilati et al. [19] sur les paramètres de déplacement atomique de la calcite, l'aragonite, la dolomite et la magnésite. Les travaux de Fiquet et al. [30] ont porté sur le raffinement de la structure de la Magnésite sous hautes pressions. Quant aux travaux de Santillan et al. [31] ils ont concernés l'étude sous hautes pressions de FeCO_3 , MnCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Dolomite), en utilisant conjointement la diffraction des rayons X et la spectroscopie Infrarouge. Isshiki et al. [32] ont étudié la stabilité de la structure de $\text{Mg}(\text{CaCO}_3)$ sous hautes pressions et Ono et al. [33] sur les transformations de phases sous hautes pressions de MnCO_3 .

D'autres travaux ont permis de comprendre les structures de ces minéraux, tels que les travaux de Lin et Liu [34] sur l'étude de phases de SrCO_3 , PbCO_3 et BaCO_3 et qui ont prouvé que sous hautes pressions, ces minéraux cristallisent dans le système orthorhombique, alors que Holl et al. [35] ont montré que le BaCO_3 cristallise dans le système trigonal. De récents travaux d'Ono et al. [36] ont montré qu'au dessus de 8 GPa, la structure de BaCO_3 est stable et cristallise dans le système orthorhombique.

En 2002 les travaux de Kemper et al. [37] ont été élaborés dans le but de détecter des carbonates dans l'espace. En 2003, de petites quantités de carbonate ont été découvertes pour la première fois sur Mars par Joshua Bandfield et ses collègues de l'université de l'Arizona. Les échantillons prélevés de la surface de Mars contiennent des particules qui reflètent et absorbent les rayonnements infrarouges exactement comme les carbonates terrestres sachant

que les carbonates se forment naturellement en présence de CO₂ et d'eau liquide. Cette découverte devrait aider les chercheurs à comprendre la présence d'eau liquide et l'existence de la vie sur Mars.

En outre, très récemment, le 19 décembre 2008, une découverte avait bouleversé le monde. Les dernières données transmises par l'instrument CRISM (compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) de *Mars Reconnaissance Orbiter* de l'université de Brown ont enregistré l'existence de vastes dépôts de carbonate de Magnésium dans la région de Nili Fossae. Il s'agit d'une cuvette de 667 km de diamètre située en bordure du cratère d'impact d'Isidis et dans d'autres régions sur la planète Mars.

IV. Références

- [1] C. Masson Pomerol et M. Renard, *Eléments de Géologie*. Doin. (1966).
- [2] W.R. Hamilton, A.R. Wolley et A. C. Bishop, *Le multi guide nature des minéraux « roches et fossiles du monde entier en couleurs »*. Elsevier, BORDAS, (1974).
- [3] J. Lameyre, *Roches et minéraux: les matériaux*, DOIN, (1975).
- [4] P. Duchaufour, *Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement*, édition DUNOD, (2001).
- [5] *Guides NATURE, la nature en poche, La montagne en poche*, Edition NATHAN (2004).
- [6] B. Loyer, J. C. Porchier, *Guides nature 100...faciles à voir « 100 Roches et minéraux faciles à voir »*, (1998).
- [7] J. Vizgirda and T. J. Ahrens, *Journal of Geophysical Research*, 87, 4747-4758 (1982).
- [8] S. Kraft, E. Knittle and Q. Williams, *Journal of Geophysical Research* 96, 17997-18009 (1991).
- [9] G. Fiquet, F. Guyot, B. Kunz, J. Matas, D. Andrault and M. Hanfland, *American Mineralogist*, 87, 1261-1265 (2002).
- [10] G. Fiquet, F. Guyot and J. P. Itie, *American Mineralogist*, 79, 15-23 (2004).
- [11] A. J. Skinner, J. P. LaFemina, H. J. F. Jansen, *American Mineralogist*, 79, 205-214, (1994).
- [12] J. Santillan and Q. Williams, *American Mineralogist*, 89, 1348-1352, (2004).
- [13] S. A. Markgraf and R. J. Reeder, *American Mineralogist*, 70, 590-600, (1985).
- [14] A. Pavarise, M. Catti, G. D. Price, and R. A. Jackson, *Physics. Chemistry. Minerals*, 19, 80-87, (1992).
- [15] M. T. Dove, *American Mineralogist*. 74, 774-779, (1989).
- [16] M.T. Dove, B. Winkler, M. Leslie, M. J. Harris and E. K. H. Salje, *American Mineralogist*, 77, 244-250 (1992).
- [17] M. Catti, A. Pavarise and G. D. Price, *Physics and Chemistry of Minerals*, 19, 472-479 (1993).
- [18] M. Catti, A. Pavarise, *Modeling of Minerals and Silicated Materials*, 113-1156, (1997).
- [19] T. Pilati, F. Dermartin and C. M. Gramaccioli, *Acta Cryst*, B54, 515-523, (1998).
- [20] A. R. Oganov, W. C. Glass and S. Ono, *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 95-103 (2006).
- [21] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi and J. Tsuchiya. *American Mineralogist*, 90, 667'-671 (2005).

- [22] S. Ono, T. Kikegawa, Y. J. Ohishi, *American Mineralogist*, 92, 1246-1249, (2007).
- [23] S. C. Parker, N. Tit, J. O. Glailoye and G. W. Watson, *Physical Sciences and engineering* 344, 37-48, (1993).
- [24] T. D. Archer, S.E.A. Birse, M. T. Dove, S. A. T. Redfern, J. D. Gale and R. T. Cygan, *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 416-424, (2003).
- [25] A. L. Rohl, K. Wright and J. D. Gale, *American Mineralogist*, 88, 921-925, (2003).
- [26] S. Arapan, J. Souza de Almeida and R. Ahuja, *Physical Review Letters*, 98, 268501-268504 (2007).
- [27] I. Lebron., D. A. Robinson, S. Goldberg and S. M. Lesch, *Soil Science Society of America* 68, 1549-1559, (2004).
- [28] C. C. Lin, L. G.,Liu, *Physics and Chemistry of minerals*, 34, 215-221 (2007).
- [29] S. Ono, M. Shirasaka, T. Kikegawa and Y. Ohishi, *Physics and Chemistry of Minerals* 32, 8-12, (2005).
- [30] G. Fiquet, F. Guyot, M. Kunz, J. Matas, D. Andrault, M. Hanfland, *American Mineralogist*, 87, 1261-1265, (2002).
- [31] J. Santillan and Q. Williams, *Earth and Planetary Interiors* 143-144, 291-304 (2004).
- [32] M. Isshiki, K. Tirose, S. Ono, Y. Ohishi, T. Watanuki, E. Nishibori, M. Takkada, M. Sakata, *Nature* 427, 60-63 (2004).
- [33] S. Ono, *Mineralogical Magazine*, 71, 105-111, (2007).
- [34] C.C. Lin. and L. G. Liu, *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 149-157, (1997).
- [35] C. M. Holl, J. R. Smyth, H.M.S. Laustsen, S. D. Jacobsen, R. T. Downs, *Physics and Chemistry of Minerals* 27, 467-473 (2000).
- [36] S. Ono, *Physics and Chemistry of Minerals* 34, 215-221, (2007).
- [37] F. Kemper, L. B.F.M, Waters, A. de Koter, A. G. G. M. Tielens, *Nature* 415, 295 (2002).

Chapitre 2

Modélisation et simulation à l'échelle atomique

A. La modélisation

I. Introduction

La modélisation est un outil qui permet d'étudier le comportement d'un système. Modéliser un système revient à en construire un autre ayant la même structure que l'originale, mais avec plus de simplicité à manipuler. Le modèle utilisé doit être représentatif du système réel et devrait permettre de refléter au mieux les paramètres sur lesquels porte l'étude. Son adéquation est toujours testée en comparant les résultats de calcul avec les mesures réelles prises sur le système.

La simulation à l'échelle atomique des différents matériaux (métalliques, semi-conducteurs, gaz rares, ...) est devenue de plus en plus performante grâce au développement des ordinateurs et des algorithmes numériques. La connaissance des différents modèles de potentiel facilite énormément la simulation des différentes liaisons atomiques.

Ainsi, de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts sur la détermination de cette fonction de potentiel (modèle). L'information ainsi obtenue peut être utilisée pour faire d'avantage de prédictions sur les propriétés macroscopiques. Nous pouvons classer essentiellement deux approches dans le choix du potentiel d'interaction: l'approche empirique et l'approche quantique.

Les modèles empiriques sont des modèles simples pouvant simuler des systèmes ayant plus d'un million d'atomes. Les paramètres décrivant ces potentiels sont ajustés aux données expérimentales de la longueur de liaison, de l'énergie de liaison et des constantes élastiques. Dans ce qui suit nous présenterons en détails les différents modèles de potentiel.

II. Aperçu sur les différents modèles de potentiel

Un champ de force moléculaire prend en compte les interactions entre atomes liés, et les interactions intermoléculaires de type van der Waals ou coulombiennes. L'énergie potentielle de la molécule est décrite par la relation (1) :

$$E = E_{\text{intra}} + E_{\text{inter}} \quad (1)$$

où E : représente l'énergie potentielle,

E_{intra} : représente l'énergie des interactions intramoléculaire,

E_{inter} : représente l'énergie des interactions intermoléculaire.

II.1. Interactions intramoléculaires

Le potentiel caractérisant les liaisons covalentes dans une molécule contient plusieurs termes représentant l'élongation des liaisons (Figure 1), les déformations d'angle (Figure 2) entre les atomes voisins et les déformations de torsion (Figure 3).

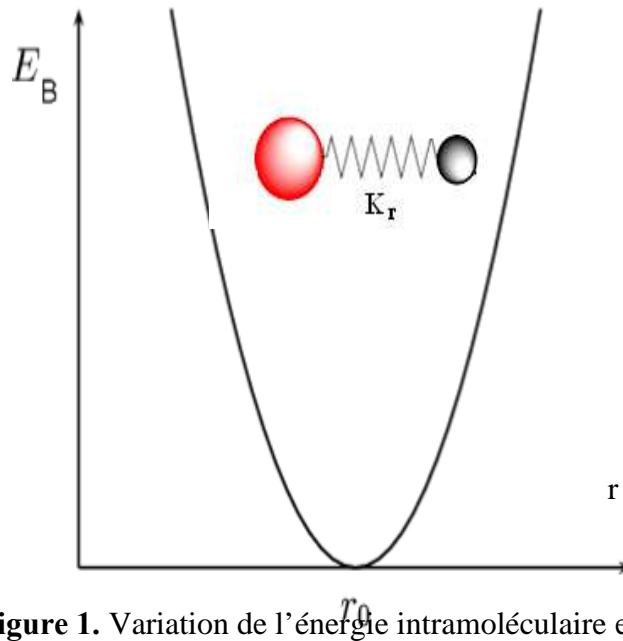


Figure 1. Variation de l'énergie intramoléculaire en fonction de l'élongation de la liaison

L'énergie des interactions intramoléculaire est décrite par la relation suivante:

$$E_{\text{intra}} = E_l + E_{\text{def}} + E_{\text{tor}} \quad (2)$$

Où:

E_l : représente l'énergie de la liaison entre deux atomes 1-2.

E_{def} : représente l'énergie de l'angle de déformations angulaire entre atome 1-2-3.

E_{tor} : représente l'énergie de torsion de l'angle dièdre 1-2-3-4.

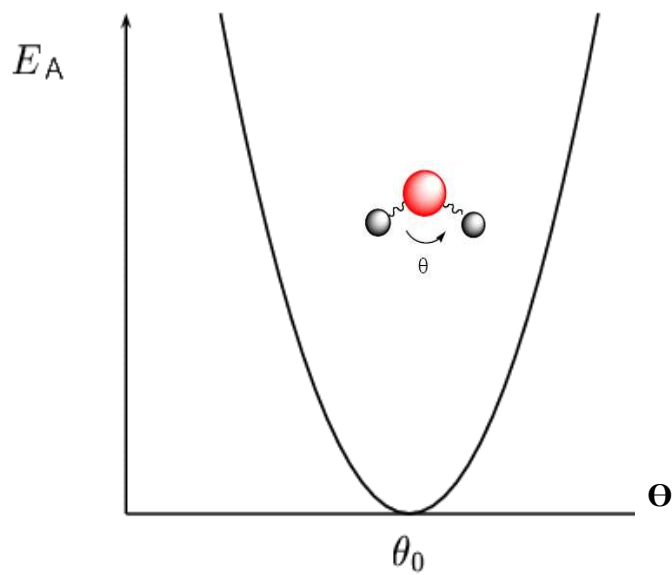


Figure 2. La variation de l'énergie intramoléculaire en fonction de l'angle de déformation θ .

L'expression de l'énergie de liaison est basée sur la loi de Hooke suivante qui mesure la quantité d'énergie mise en jeu par les variations des longueurs des liaisons après extension ou compression:

$$E_l = \frac{1}{2} k_r (r - r_e)^2 \quad (3)$$

Où:

k_r : constante de force de la liaison,

r : longueur de liaison après extension ou compression,

r_e : longueur de liaison à l'équilibre.

La variation de l'énergie intramoléculaire de la molécule est décrite sur la figure 4.

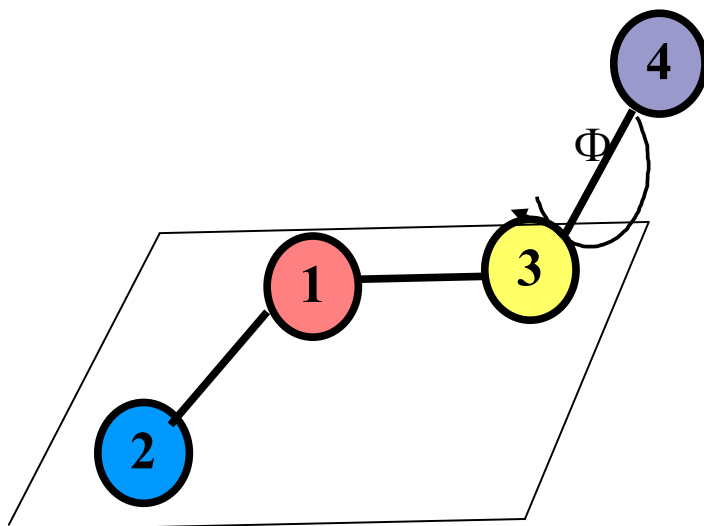


Figure 3. La torsion de l'angle Φ .

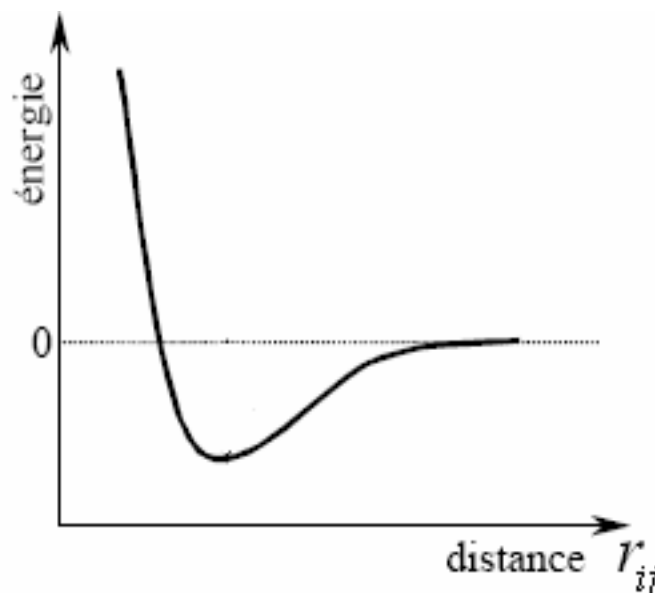


Figure 4. Variation de l'énergie intramoléculaire en fonction de la distance r_{ij} .

Le potentiel associé aux interactions intramoléculaires est donné comme suit l'équation (4):

$$U_{\text{Intramoléculaire}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{angles des déf}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^{\theta, m} (1 + \cos(m_{ijkl} \gamma_m)) \quad (4)$$

k représente les constantes de forces. L'élongation d'une liaison est caractérisée par l'écart entre la distance instantanée entre deux atomes adjacents $r_{ij} = |r_i - r_j|$ et la distance à l'équilibre r_{eq} .

L'énergie de déformation de l'angle formée par trois atomes est décrite par l'équation (5):

$$E_{\text{def}} = \frac{1}{2} k_{\Theta} (\Theta - \Theta_e)^2 \quad (5)$$

k_{Θ} est la constante de force.

Θ : est l'angle formé entre les atomes 1, 2, 3.

Θ_e : est l'angle avant compression ou extension à l'équilibre.

L'énergie de torsion représente la modification de l'énergie lors de la rotation de la molécule autour d'une liaison :

$$E_{\text{tor}} = \frac{1}{2} \sum_i A_{i,n} \{ 1 + \cos (n\mathbb{I}_i - \Phi) \} \quad (6)$$

$A_{i,n}$ est constante de force.

\mathbb{I} est la phase.

n est la périodicité de $A_{i,j}$.

Φ est l'angle de torsion.

II. 2. Interaction Intermoléculaire

Les contributions intermoléculaires au potentiel total peuvent être divisées en termes dépendant des coordonnées des atomes:

$$U_{\text{intermoléculaire}} = \sum_i u_1 (r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2 (r_i, r_j) + \dots \quad (7)$$

$u_1 (r)$ décrit l'effet d'un champ externe sur le système.

La fonction V décrivant les interactions entre N particules identiques peut, en général, se mettre sous la forme d'une somme de termes à 1, 2, 3, ...n corps, selon la formule suivante:

$$V(1, \dots, N) = \sum_i V_1 (i) + \sum_{i,j>i} V_2 (i, j) + \sum_{i,j,k>j>i} V_3 (i, j, k) + \dots + V_n(1, \dots, n) \quad (8)$$

Pour que cette représentation soit utile, il est nécessaire que les composantes V_n convergent rapidement vers 0 lorsque n augmente.

II. 3. Modèle de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones [1] est un simple potentiel à deux corps qui peut modéliser avec exactitude les gaz rares. Il a été largement utilisé pour les systèmes covalents et métalliques. Cependant, les résultats sont mal définis car le potentiel de Lennard-Jones ne tient pas compte de l'environnement des liaisons. En effet, il ne différencie pas entre les liaisons simples, doubles et triples. Sa formulation analytique est donnée par l'équation suivante:

$$E = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

ε représente la profondeur du puit de potentiel; σ étant le diamètre de collision interatomique. Le tracé de cette fonction est représenté sur la figure ci-après (figure 5); r_e est la distance interatomique à l'équilibre.

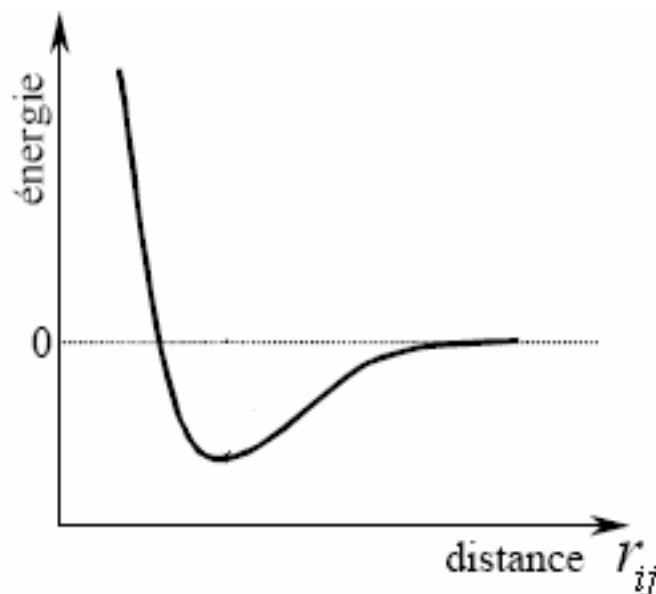


Figure 5 : variation de l'énergie potentiel en fonction de la distance interatomique.

On remarque que les interactions attractives entre les atomes sont dues aux interactions entre les dipôles. London a montré que l'énergie attractive décroît en $1/r^6$; ce qui induit la liaison van der Waals dans le solide. Cependant, lorsque les atomes sont proches les uns des autres, la répulsion des coeurs ioniques et spécialement la répulsion des couches d'électrons remplies

apparaît. Ceci traduit l'impénétrabilité des atomes, conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit les recouvrements des orbitales déjà pleines. Ainsi, à courtes distances, la répulsion est forte mais diminue rapidement ($1/r^{12}$).

II.4. Le modèle de Stillinger

Stillinger et al. [2] ont développé un modèle de potentiel pour l'étude des propriétés du volume des gaz rares (Ar, Kr, Xe). En outre, il a été utilisé pour l'étude des agrégats d'Argon à différentes tailles.

C'est un potentiel à deux corps dont les particules interagissent selon la fonction de potentiel donnée par la formule suivante:

$$\phi(r_1 \dots N) = \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad (10)$$

tel que:

$$V(r) = A (r^{-12} - r^{-5}) \exp \left[(r - a)^{-1} \right] \quad \begin{array}{l} 0 < r < a \\ 0 \quad \quad \quad a \leq r \end{array} \quad (11)$$

a est la distance de coupure du potentiel. A est un paramètre ajusté à l'énergie de cohésion et au paramètre de réseau.

Comme il a été remarqué, ce potentiel possède l'avantage par rapport à celui de Lennard-Jones, de reproduire la structure cfc à basse température, alors que le potentiel de Lennard-Jones prévoit la structure hexagonale compacte (hcp).

II. 5. Les modèles ioniques : le modèle de Born-Mayer

La liaison ionique est une simple force interatomique qui provient d'une attraction électrostatique entre les charges positives et négatives. Les composés inorganiques tels que les alcalins, les métaux de transition avec les éléments du groupe VI et VII ont une forte tendance vers la liaison ionique.

Dans la plupart des cas, l'interaction entre les ions est décrite par le potentiel de Born-Mayer [3] qui est composé d'un terme répulsif, à courte distance, modélisant les interactions entre les proches voisins et un terme coulombien qui domine les interactions à grande distance. Le

terme coulombien est décrit par la loi de Coulomb telle que:

$$\phi_q(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi \epsilon(r)} \quad (12)$$

$$q_i = Z_i e, \quad q_j = Z_j e$$

où Z est la charge électrique, e est la charge d'un électron, r est la distance de localisation de la charge et ϵ est la constante diélectrique.

Cependant, dans un solide, chaque ion interagit avec plusieurs voisins, et l'énergie potentielle totale d'une particule j est obtenue par la somme suivante:

$$V_i^c = \frac{Z_i e^2}{4\pi \epsilon} \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_j}{|r_{ij}|} \quad (13)$$

On remarque que le potentiel décroît en $1/r_{ij}$ mais le nombre de particules qui peut être trouvé à la distance r_{ij} augmente en r_{ij}^2 . Ceci va rendre la convergence de la somme dans l'équation (13) lente.

Pour remédier à ce problème, on utilise la méthode de sommation d'Ewald. L'idée principale de cette méthode est d'ajouter des distributions de charge de types Gaussiennes et de sommer le tout dans l'espace réel où la convergence sera rapide.

Mais puisque cette somme tient compte des interactions de chaque particule avec sa propre image, il serait nécessaire de soustraire ce terme. Le résultat final serait donc:

$$V_{tot}^c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_i Z_j e^2 \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{|r_{ij}|} + \sum_{q \neq 0} Z_i Z_j e^2 \frac{e^{-\pi^2 q^2 / \alpha^2 L^2}}{|q|^2} \cos\left(\frac{2\pi}{L} q r_{ij}\right) \right) - \sum_{i=1}^N Z_i^2 e^2 \alpha \pi^{-\frac{1}{2}} + \frac{2\pi}{L^3} \left| \sum_{i=1}^N Z_i r_i \right|^2 \quad (14)$$

Le dernier terme est une correction qui est due à la charge se trouvant à la surface.

Le potentiel de Born-Mayer possède aussi un terme répulsif qui contribue à 10% dans l'énergie totale et qui est donné par la formule suivante:

$$\phi_{B-M}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi \epsilon |r|} + A_{ij} \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \right) e^{(\sigma_i + \sigma_j - r)/\phi_{ij}} \quad (15)$$

n est le nombre d'électrons dans la couche externe de l'ion; σ_i est un paramètre qui dépend de la taille de l'ion, et ϕ_{ij} est un paramètre empirique.

Le formalisme de Born-Mayer a été étendu pour l'étude des distributions de charges non centrosymétriques et pour l'étude des ions polarisés. Ainsi, on a des interactions entre dipôle-milieu (charge) et entre dipôle-dipôle où les dipôles sont inclus et sont localisés à la position des atomes, ions ou molécules.

L'énergie potentielle entre la charge et le dipôle, séparés par r_{ij} est donnée par:

$$\phi_{c-d} = \frac{Z_i e \mu r_{ij}}{4\pi \epsilon |r|^3} \quad (16)$$

et entre deux dipôles:

$$\phi_{d-d} = \frac{1}{4\pi \epsilon} \left((\mu_i r_{ij}) (\mu_j r_{ij}) \frac{3}{|r_{ij}|^3} \frac{\mu_i \mu_j}{|r_{ij}|^3} \right) \quad (17)$$

Un vecteur de dipôle est défini par $\mu = \sum_{i=1}^n r_i Z_i e$ et décrit l'asymétrie de la distribution de charge. Ce modèle a été appliqué pour la première fois pour l'étude des propriétés thermodynamiques et structurales des sels cristallins et des sels complexes. Ensuite, cette approche a été utilisée pour l'étude des propriétés des silicates et pour l'eau à l'état liquide.

II.6. Potentiel de Buckingham

La relation du potentiel de Buckingham est donnée par cette équation [4] :

$$u(r_{ij}) = A \exp (r_{ij}/r_0 - (B/r_{ij})^6) \quad (18)$$

A et B étant des paramètres ajustables. Dans ce cas, nous constatons que l'énergie van der Waals est importante dès lors que les deux atomes sont proches, mais dès qu'ils sont séparés d'une distance de quelques Angstroms l'allure de la courbe diminue.

II.7. Modèle de potentiel pour la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction d'importance intermédiaire (8 à 20 kJ/mole) entre un hydrogène déficient en électron et un atome de forte densité électronique portant un doublet d'électrons libres.

Plusieurs types de fonctions d'énergie potentielle ont été développés pour tenir en compte de la directivité de la liaison hydrogène. Actuellement, les fonctions les plus utilisées permettant d'exprimer ces interactions dans des systèmes moléculaires importants sont souvent simplifiées:

La fonction 10-12 $E_h = A/r_{ij}^{12} - B/r_{ij}^{10}$

La fonction 6-12 $E_h = A'/r_{ij}^{12} - B'/r_{ij}^6$

Les coefficients A, B, A', B' sont spécifiques des liaisons hydrogène et l'interaction électrostatique est calculée par la loi de Coulomb classique.

II. 8. Les modèles covalents

La détermination de l'énergie des systèmes à liaisons covalentes présente des difficultés car l'énergie dépend de la liaison chimique et des effets de contraintes élastiques. Ces deux contributions sont simulées par différentes méthodes fondamentales.

Les effets chimiques sont modélisés avec exactitude par l'équation de Schrödinger qui

détermine les orbitales moléculaires résultantes des interactions chimiques. Quand aux effets de contraintes élastiques, ils peuvent être traités en utilisant des boîtes de simulation de tailles très grandes.

En outre, les modèles de potentiel à deux corps ne peuvent pas résoudre ce problème. En effet, ces modèles ne tiennent compte ni du transfert d'électrons qui peut exister dans les liaisons, ni des changements dans l'hybridation des orbitales.

Pour de faibles distorsions de la liaison, les modèles simples tels que le modèle de Keating [5] décrivent convenablement les propriétés de vibrations et les déformations élastiques des semi-conducteurs tétraédriques.

Il est aussi intéressant de noter que les calculs basés sur la mécanique quantique ont largement simulé les propriétés des solides à liaisons covalentes cependant ils sont limités pour des systèmes à quelques dizaines d'atomes par maille élémentaire et se sont des méthodes très coûteuse en temps CPU. Ainsi, il y a eu l'apparition des modèles de potentiel à trois corps qui ont pu simuler convenablement les propriétés des différents semi-conducteurs tétraédriques.

II.8.1. Le potentiel de Stillinger-Weber (SW)

Afin de combler les insuffisances des potentiels paires, Stillinger-Weber [6-8] ont proposé un nouveau modèle de potentiel qui a une dépendance radiale et une autre angulaire. Il est donné par la formule suivante:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k(k \neq i,j)} V_3(r_i, r_j, r_k) \quad (19)$$

$$V_2(r_{ij}) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (20)$$

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = \epsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma) \quad (21)$$

ϵ est choisi pour donner à f_2 la profondeur -1, et σ est choisi pour que f_2 ($2^{1/6}$) tende vers zéro. Notons que f_2 ne dépend que de la distance r . Par contre f_3 possède une symétrie de translation et de rotation. Le potentiel à 2 corps (V_2) utilisé par SW est décrit par les cinq

paramètres suivants:

$$f_2(r) = \begin{cases} A (B r^{-p} - r^{-q}) \exp \left[(r - a)^{-1} \right], & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (22)$$

A , B , p , q et a sont positifs; $r = a$ est la distance de coupure du potentiel à 2 corps et il est utilisé même lorsqu'on tient compte des interactions à 3 corps tel que:

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (23)$$

Où θ_{jik} est l'angle entre r_j et r_k .

θ_{ijk} est l'angle entre r_i et r_k .

θ_{ikj} est l'angle entre r_i et r_j .

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp \left[h(r_{ij} - a) - 1 + \gamma(r_{ik} - a) - 1 \right] * \left(\cos \theta_{jik} + 1/3 \right)^2 \quad (24)$$

On remarque que h tend vers zéro lorsque $\cos \theta = -1/3$, c'est à dire que $\theta \approx 109^\circ$ (l'angle retrouvé dans une hybridation sp^3). Ce potentiel a été utilisé pour simuler les propriétés du silicium à l'état liquide et modéliser les interfaces solide-liquide. Cependant, il n'est pas adapté pour l'étude des surfaces.

II.8.2. Le potentiel de Biswas, Hamann

Biswas et Hamann [9] ont introduit en 1987 une nouvelle forme de potentiel à trois corps qui réduit la complexité du calcul de l'énergie et des forces atomiques de n^3 en n^2 où n est le nombre d'atomes en interactions. Il est défini par l'expression suivante:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k(k \neq i,j)} V_3(r_i, r_j, r_k) \quad (25)$$

Le potentiel $V_3(r_i, r_j, r_k)$ peut être exprimé par les deux longueurs r_{ij} , r_{ik} et l'angle θ . En

supposant que F_l soit séparable et est le produit de deux fonctions g_l , on obtient:

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \sum_l C_l g_l(r_{ij}) g_l(r_{ik}) P_l(\cos \theta_i) \quad (26)$$

Le théorème d'addition pour les harmoniques sphériques réduit l'énergie potentiel à trois corps en une somme à deux corps:

$$\sum_{j,k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \sum_l C_l [4\pi / 2l + 1] \sum_{m=-l}^l g_{lm}^{*i} g_{lm}^i, \quad (27)$$

$$\text{où } g_{lm}^i = \sum_j g_l(r_{ij}) Y_{lm}(r_{ij}) \quad (28)$$

les vecteurs g_{lm}^i représentent les moments autour de l'atome i.

L'équation (27) ne peut être substituée dans l'équation (25) puisqu'on a ignoré la condition $j \neq k$. Cette correction introduit une modification pour les interactions à deux corps.

$$\sum_{j,k(k \neq j)} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \sum_{j,k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) - \sum_j f'(r_{ij}) \quad (29)$$

$$\text{où } f'(r) = \sum_l C_l g_l^j(r)$$

Ce modèle a été utilisé pour la première fois dans l'étude des propriétés structurales du silicium. Cependant, il est limité pour l'étude de certaines structures tétraédriques.

II.8.3. Le modèle de Tersoff

C'est un modèle de potentiel empirique capable de décrire les systèmes à liaisons covalentes. L'avantage de ce modèle est que l'énergie potentielle est la somme d'interactions de deux corps (au lieu de la somme traditionnelle: potentiel à deux corps + potentiel à trois corps), où le coefficient du terme attractif (b_{ij}) dépend de l'environnement local. La forme de l'énergie potentielle E est donnée par [10-13]:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (30)$$

avec

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (31)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad (32)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r), \quad (33)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R) / D\right] & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (34)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (35)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (36)$$

$$g(\theta) = 1 + c^2 / d^2 - c^2 / [d^2 + (h - \cos \theta)^2] \quad (37)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (38)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (39)$$

r_{ij} est la longueur de la liaison ij ; θ_{ijk} est l'angle entre la liaison ij et ik . Les autres paramètres dépendent du matériau à étudier. Ils sont ajustés aux données de l'énergie de cohésion, du

module de compressibilité et de la longueur de liaison de la structure diamant. Prenons l'exemple du diamant: $A = 1\,393.6$ eV, $B = 346.74$ eV, $\lambda_1 = 3.4879$ Å, $\lambda_2 = 2.2119$ Å, $\beta = 1.5724 \times 10^{-7}$, $n = 0.72751$, $c = 38049$, $d = 4.3484$, $h = -0.57058$, $R = 1.95$ Å, et $D = 0.15$ Å. Pour des raisons de simplicité, les paramètres α et λ_3 sont nuls.

Cette nouvelle forme de potentiel a l'avantage de reproduire avec exactitude les propriétés élastiques du silicium. En outre, il peut simuler les processus de reconstruction de surface (ex. Si (001)). Les énergies de cohésion et les longueurs de liaison sont bien calculées. Cependant, l'étude du silicium liquide a montré qu'avec ce modèle, la température de fusion est deux fois la valeur expérimentale [10-13].

Conclusion

Les modèles de Stillinger-Weber, de Biswas et de Tersoff sont largement utilisés pour modéliser les propriétés du silicium, germanium et du carbone. Si on prend l'exemple du silicium, on remarque que les propriétés du volume sont bien décrites par les trois modèles cités précédemment; alors que pour la surface, le modèle de Tersoff peut donner de meilleurs résultats comparés aux modèles de Biswas et de Stillinger Weber. Par ailleurs, le meilleur modèle utilisé pour simuler les propriétés du Silicium à l'état liquide est celui de Stillinger Weber. En effet, le modèle de Biswas et de Tersoff surestime la température de fusion (plus de 1000°K).

II.9. Modèles pour les systèmes métalliques

Les systèmes métalliques ont été d'abord modélisés par de simples potentiels à deux corps tels que le potentiel de Lennard-Jones, de Morse et d'autres potentiels empiriques. Quoique ces potentiels ont pu modéliser les faibles distorsions, les dislocations et les joints de grains, ils étaient limités pour reproduire la liaison métallique avec sa dépendance avec les atomes de l'environnement.

De plus récents modèles empiriques ont été développés pour palier aux insuffisances des modèles à deux corps. Il y a eu ainsi l'apparition de la méthode de l'atome encastré (EAM) [14-15] qui a remarquablement pu décrire les interactions atomiques dans les métaux.

C'est une méthode semi-empirique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée principale de cette méthode est de supposer qu'il y a un ensemble d'ions encastrés dans une mer d'électrons. Ainsi, l'énergie totale du système sera composée de deux termes:

l'énergie électronique totale et l'énergie électrostatique dû aux interactions des particules. L'énergie totale dans l'EAM est donnée comme suit:

$$E_{Tot} = \sum_i F(\varphi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi(R_{i,j}) \quad (40)$$

où $F(\varphi)$ est l'énergie d'encastrement nécessaire pour placer l'atome i dans la densité d'électrons φ_i , $\phi(R)$ est l'interaction électrostatique à courte portée entre les nucléons, et R est la distance entre les atomes.

La densité électronique à l'état fondamentale est donnée par la formule suivante:

$$\varphi_i = \sum_{j(j \neq i)} \varphi_j^a(R_{ij}) \quad (41)$$

où $\varphi_j^a(R_{ij})$ est la contribution de la densité électronique pour l'atome j .

Afin de calculer l'énergie totale suivant l'équation (40), il est nécessaire de connaître la fonction d'encastrement et les densités atomiques. Ces paramètres sont généralement déterminés par un ajustement aux données expérimentales telles que la constante du réseau à l'équilibre, l'énergie de sublimation, les constantes d'élasticité et l'énergie de formation d'une lacune.

L'EAM est une méthode qui a permis de simuler les propriétés thermodynamiques des métaux (Au, Ni, Cu, Al, ...), les défauts cristallins, les surfaces, et aussi les liquides. Elle a été étendue pour l'étude des alliages. Par la suite Baskes a pu l'adapter pour les semi-conducteurs [14-15].

II. 9. 1. La méthode modifiée de l'atome encastré (MEAM)

La méthode modifiée de l'atome encastré (MEAM) est une extension de l'EAM. Il a été étendu par Baskes [16-18] pour les métaux.

L'énergie d'un atome du système est donnée par:

$$E_i = F_i \left(\frac{\bar{\rho}_i}{Z_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi_{ij} (R_{ij}) \quad (42)$$

La densité électronique ρ a été calculée dans la structure de référence avec Z_i proches voisins. Dans la structure de référence, l'énergie d'encastrement est donnée par:

$$E_i^u (R) = F_i \left(\frac{\bar{\rho}_i^0 (R)}{Z_i} \right) + \frac{Z_i}{2} \Phi_{ii} (R) \quad (43)$$

ici, $\bar{\rho}_i^0$ est la densité électronique initiale de la structure de référence et R est la distance entre les atomes les plus proches. E_i^u est l'énergie par atome donnée par l'équation d'état de Rose dans la structure de référence. L'indice 'ii' du potentiel à deux corps indique que l'interaction est entre deux atomes de mêmes types.

Par conséquent, ce potentiel à deux corps sera donné par la différence:

$$\Phi_{ii} (R) = \frac{2}{Z_i} \left[E_i^u (R) - F_i \left(\frac{\bar{\rho}_i^0 (R)}{Z_i} \right) \right] \quad (44)$$

L'énergie par atome dans l'équation (42) peut être écrit par l'expression:

$$E_i = \frac{1}{Z_i} \sum_{j \neq i} E_i^u (R_{ij}) + \left[F_i \left(\frac{\bar{\rho}_i}{Z_i} \right) - \frac{1}{Z_i} \sum_{j \neq i} F_i \left(\frac{\bar{\rho}_i^0 (R_{ij})}{Z_i} \right) \right] \quad (45)$$

Cette équation a une interprétation physique assez plausible qui consiste à voir la différence des deux derniers termes comme étant une nouvelle définition de l'énergie d'encastrement de l'atome, qui serait définie à partir de la structure de référence au lieu que ce soit à partir du vide.

II. 10. Le potentiel de Sutton-Chen

Développé par Sutton et Chen [19], ce potentiel est une forme de longue distance du potentiel de Finnis-Sinclair [20]. L'énergie par atome dans un système de N atomes est donnée par:

$$E_i = D \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1 \neq i}^N V(r_{ij}) - c\sqrt{\delta_i} \right] \quad (43)$$

Le premier terme dans cette équation est un potentiel de paire répulsif entre les atomes i et j séparé d'une distance r_{ij} :

$$V(r_{ij}) = (\bullet/r_{ij})^n \quad (44)$$

Le deuxième terme représente la densité locale pour la cohésion liée à l'atome i :

$$\bar{\phi}_i = \sum_{j=1 \neq i}^N (\bullet/r_{ij})^m \quad (45)$$

\bullet est un paramètre de longueur mesurant le pas du réseau du cristal; n et m sont des nombres entiers positifs avec $n > m$.

La forme de ce potentiel est assez simple comparée aux autres formes de potentiels EAM. Elle est plus adaptée aux systèmes où les interactions sont de longues portées, ce qui le rend particulièrement attractif notamment dans l'étude des surfaces et interfaces, vu que les autres formes de potentiel sont de courtes portées.

III. Aperçu sur l'approche quantique

Quoique les modèles empiriques soient de grande utilité dans l'étude des systèmes complexes, les modèles quantiques restent toujours plus précis. En effet, ce traitement théorique se fait par l'étude d'un système de particules en interactions et ceci en résolvant l'équation de Schrödinger. Cependant, vu le grand nombre de variables utilisées dans la résolution de cette équation, des approximations ont été apportées.

La première est l'approximation de Born-Oppenheimer selon laquelle nous pouvons résoudre un problème électronique en supposant que les noyaux ont une configuration statique. La seconde est l'approximation à un électron dont l'idée est de passer d'un système à N électrons à un système à un seul électron. Ainsi, nous pouvons considérer que chacun des électrons est sous l'influence de tous les autres. De ce fait, plusieurs approximations sont apparues menant à de nouvelles approches parmi lesquelles l'approche de Hartree-Fock et celle de la fonctionnelle de la densité. Toutes deux se basent sur le principe variationnel qui est un processus itératif pour trouver la vraie fonction d'onde permettant de déterminer l'état fondamental du système.

Dans l'approche de Hartree-Fock, on suppose que les fonctions d'onde sont décrites par une

combinaison d'orbitales antisymétriques (type gaussienne ou atomique). Il est important de noter que la propriété d'antisymétrie assure que l'échange entre les électrons soit bien décrit. Cependant, les effets de corrélation sont mal définis à cause de la nature limitée de la base utilisée. Par ailleurs, l'approche de Hartree-Fock à interaction configurationnelle (HFCI) décrit proprement les effets de corrélation.

Les méthodes de Hartree-Fock (HF) sont plus adéquates pour les molécules que pour les solides. Elles donnent des longueurs de liaison avec une précision de 1% et des énergies de liaison avec une précision de 10%. Cependant, on ne peut traiter que des systèmes limités en nombre d'atomes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le fait que l'énergie de l'état fondamental est déterminée en établissant des variations de la densité électronique. Grâce à cette méthode, on peut traiter des systèmes périodiques en surface et en volume. Les longueurs de liaison sont données avec une précision de 1% et les énergies de liaison à 10% de précision. Cependant, son application aux propriétés optiques reste limitée. D'ailleurs, les états excités tels que les gaps d'énergies ne sont donnés qu'avec une précision relativement faible..

Bien que les méthodes quantiques soient très précises pour le calcul des propriétés à l'état fondamental, toutefois, elles sont très coûteuses en temps de calcul (CPU). En effet, on a remarqué que le temps de calcul est proportionnel à N^3 où N est le nombre de particules. Ainsi, il est possible d'examiner un système avec 10 atomes; cependant, pour une cellule contenant 100 atomes, le temps de calcul est important.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs recherches ont été effectuées dans le domaine de développement des algorithmes et de l'architecture des ordinateurs.

B. Méthodes de simulation atomistiques

Aux côtés de l'expérience et de la théorie, la simulation numérique constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Elle devient l'expérience du théoricien. En effet, elle permet de calculer des quantités mesurables expérimentalement, de prédire des propriétés qui sont inaccessibles au laboratoire, ou de valider le modèle utilisé. Nous allons développer durant cette partie les différentes méthodes utilisées lors de la simulation à l'échelle atomique en se basant sur les modèles proposés auparavant. Citerons en premier la méthode de la minimisation de l'énergie qui consiste à étudier les systèmes à 0°K, ensuite, nous donnerons les détails de la méthode de la Dynamique Moléculaire (D.M.) qui est le moyen utilisé pour notre étude et qui consiste à simuler les vibrations atomiques du réseau. Dans ce qui suit nous présenterons les détails de la méthode de minimisation de l'énergie ainsi que celle de la dynamique moléculaire, que nous avons utilisées pour réaliser les calculs.

I. Méthode de minimisation de l'énergie

C'est une méthode utilisée pour trouver les structures stables à 0°K. Elle est basée sur le fait que la particule est en équilibre lorsque les forces agissantes sur elles sont nulles. La généralisation de ce résultat pour N particules dans les trois dimensions (3N degrés de liberté) est très difficile car il faut trouver le vrai minimum pour une fonction à 3N dimensions.

I. 1. La méthode « *Steepest descent* »

L'idée de base de cette méthode est de faire bouger un atome dans la direction de la force qui agit sur lui jusqu'à ce que le minimum dans cette direction soit atteint. Ce processus est répété jusqu'à ce que chaque atome soit déplacé de sa position d'équilibre. Ainsi, cette méthode nécessite une taille de mémoire importante et beaucoup d'itérations pour atteindre le minimum.

I. 2. la méthode du gradient conjugué

Il s'agit d'une amélioration de la *steepest descent*, vu que le pas est ajusté après chaque cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. Cette diminution se fait d'une manière rapide en obtenant à la fin des extrema (minimum et maximum d'énergie). Dans cette méthode, ces extrema sont peu convergents dans le cas où les déplacements des atomes sont faits d'une manière aléatoire et que les oscillations à proximité d'un puits sont possibles.

Cette méthode est largement utilisée pour l'étude des structures des surfaces et des défauts, à 0°K. En outre, elle est utilisée pour l'étude des processus dynamiques tels que la diffusion des défauts, et ceci en cherchant l'énergie la plus basse quand l'atome se déplace de son état initial vers un état final.

I. 3. La méthode Newton -Raphson

La programmation de cet algorithme est plus compliquée et plus coûteuse en temps de calcul (inversion de grosses matrices) que dans les autres méthodes. Cependant le résultat est beaucoup plus précis car la dérivée seconde Newton-Raphson est plus convergente.

La matrice des dérivées secondes (matrice des constantes de force) contient $3N \times 3N$ éléments pour une molécule de N atomes. Dans ce cas l'optimisation de la géométrie requière seulement $3N-6$ degrés de liberté vu que les trois translations et les trois rotations ne sont pas affectées par des changements d'énergie. La méthode de minimisation de l'énergie permet de trouver le minimum local le plus proche. Cependant ce résultat dépend fortement du choix de la conformation initiale, et du champ de force utilisé.

Dans cette thèse, les travaux de minimisation d'énergie ont été réalisés sous pression constante, et en utilisant la méthode Newton -Raphson combiné avec la méthode Broyden-Fletcher-Gold-farb-Shanno (BFGS) afin de trouver le minimum local pour nos structures.

II. La dynamique moléculaire (DM)

La dynamique moléculaire est une méthode déterministe qui offre la possibilité de faire une description microscopique d'un système physique en tenant en compte de toutes les interactions impliquées. L'avantage principal de cette méthode est qu'elle donne les informations sur l'évolution du système dans le temps et ceci en résolvant numériquement les

équations de mouvement d'Hamilton, de Lagrange ou de Newton.

Avant de montrer comment est organisée une simulation par la dynamique moléculaire, il est important de définir quelques termes nécessaires dans une telle simulation.

II.1. Les ensembles

En mécanique statistique, les propriétés physiques d'un système isolé ou bien en fonction de la température et de la pression sont obtenues à partir d'une moyenne statistique sur l'ensemble des systèmes. Chaque ensemble se distingue des autres par ses paramètres de contrôle.

Pour l'ensemble NVE, l'énergie totale E et le volume V sont des paramètres de contrôle (fig.II.1.a). L'entropie $S(E, V)$ est le potentiel thermodynamique qui détermine l'état d'équilibre. Dans ce cas, l'entropie possède la valeur maximale à l'équilibre.

Dans l'ensemble canonique (NVT), les paramètres de contrôle sont la température et le volume. L'énergie libre $F(T, V)$ représente le potentiel thermodynamique qui est minimale à l'équilibre (fig.II.1.b).

La différence entre ces deux ensembles réside dans le fait que l'ensemble microcanonique (NVE) décrit un système isolé où l'énergie totale est conservée alors que dans l'ensemble canonique (NVT), le système physique est supposé en contact avec un « bain de chaleur » et la température de notre système est ainsi maintenue constante à la température T .

Dans une simulation de DM, les équations de mouvement pour une collection de N particules dans un volume V fixe et avec une énergie E sont résolues numériquement. Ainsi, les propriétés moyennes dans le temps sont égales à la moyenne statistique de ces mêmes propriétés calculées sur cet ensemble.

Dans certains cas, on est ramené à développer de nouveaux ensembles dont nous citons :

L'ensemble isoenthalpique-isobarique----- $> N, P, H$ sont fixes.

L'ensemble isothermique - isobarique ----- $> N, P, T$ sont fixes.

L'ensemble grand canonique ----- $> \mu, P, H$ sont fixes.

Dans le cas d'un ensemble NPT, le système physique est entouré par un réservoir de chaleur et de pression (figure 6.c). Par conséquent, le volume du système change et on pourra ainsi

étudier les transitions de phases dans cet ensemble.

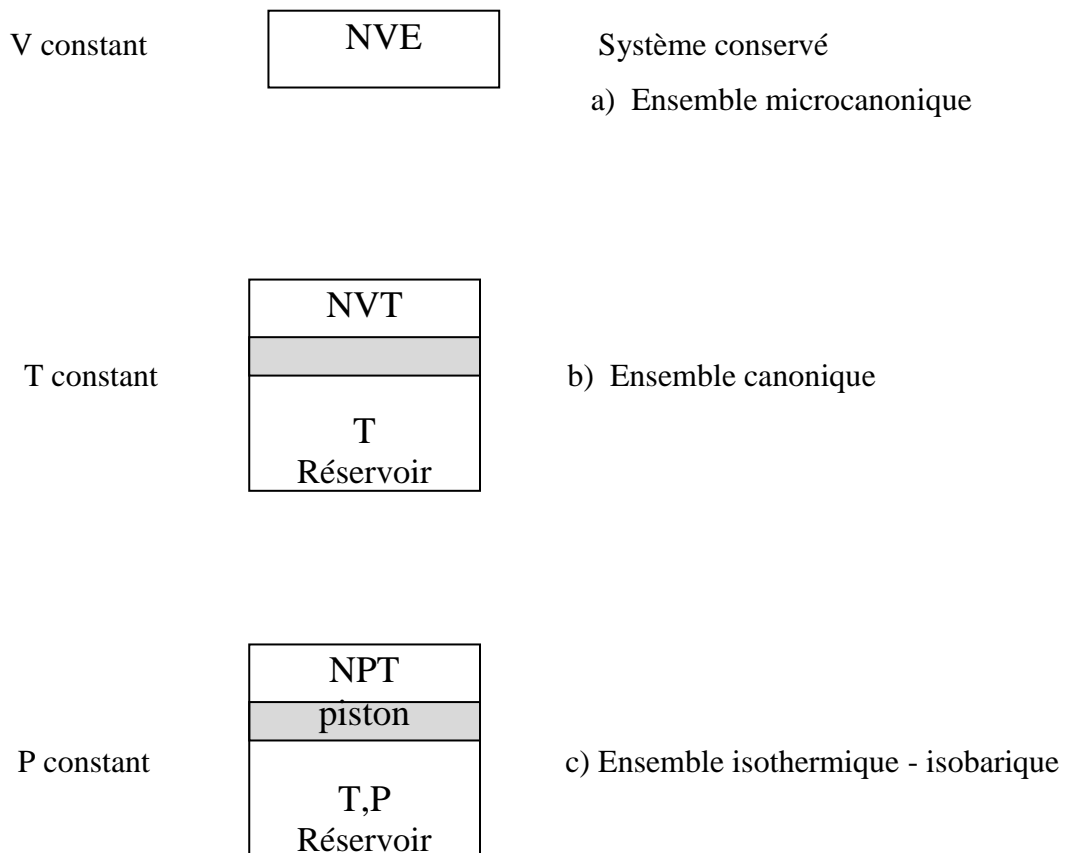


Figure 6: Différents ensembles en mécanique statistique.

II.2. L'importance du pas de temps

L'idée principale de la DM est de résoudre les équations de mouvement numériquement avec un pas de temps choisi convenablement. En effet, lorsque les atomes bougent, les forces changent et ainsi le pas de temps doit être très petit, autour de 10^{-15} secondes. Il peut être variable dans certains cas (ex. dans des problèmes de perturbations). Par conséquent, il est nécessaire de choisir le bon pas d'intégration afin de résoudre convenablement les équations de mouvement.

II.3. Les conditions aux limites

Soit un système physique à N particules et soit L la taille d'une boîte de volume L^3 . Chaque atome dans cette boîte entre en collision avec les surfaces, lors de son mouvement, et va être reflété à l'intérieur. Ces effets, qu'on appelle, effets de surface, vont affecter les propriétés calculées sur notre système.

De ce fait, on impose des conditions aux limites périodiques, c'est à dire, que la boîte de simulation sera identiquement répétée (figure 7). Mathématiquement, ceci est formulé par l'expression suivante:

$$A(x) = A(x + nL) \quad n = (n_1, n_2, n_3) \quad (1)$$

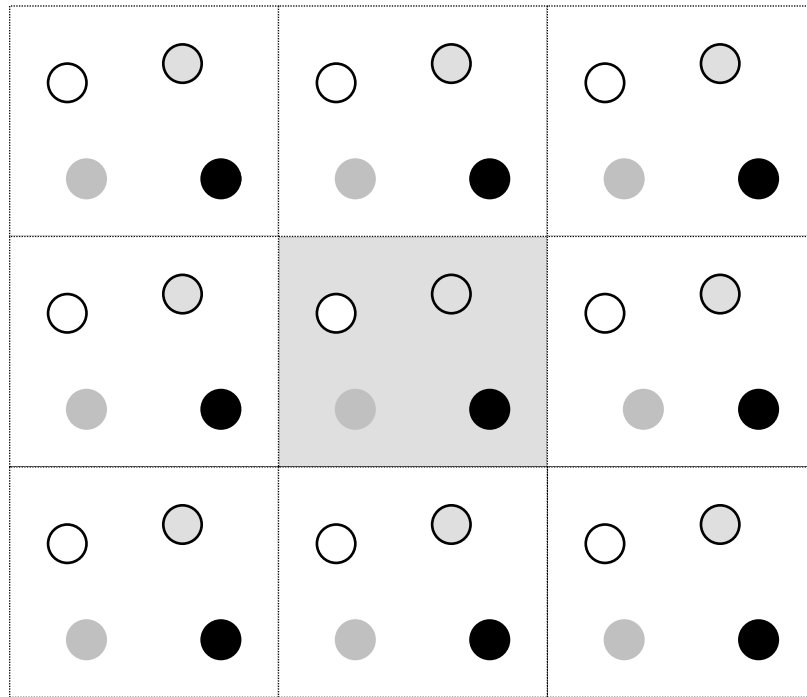


Figure 7 : Conditions aux limites périodiques.

Examinons ceci avec plus de détails : si une particule traverse la surface de la boîte, son image périodique va entrer à travers la face opposée sans changer de vitesse. Ainsi, le nombre de particule dans la boîte centrale sera conservé.

Avec ces conditions aux limites périodiques, on a pu éliminer les effets de surface et on a obtenu un volume quasi-infini pour représenter avec plus de précision le système macroscopique.

II.4. L'image minimale - Troncature du potentiel

Au cours de la simulation, la molécule i se déplace sous l'effet des autres particules dans la cellule originale, ses images périodiques dans chaque cellule avoisinante se déplacent exactement dans la même direction. Ceci signifie qu'une particule située à une position $r(x, y, z)$ a des homologues dans les boîtes images en position $r(x \pm nL, y \pm nL, z \pm nL)$ avec n est un entier et L la dimension de la boîte. Ainsi, à chaque fois qu'une particule quitte la boîte DM par l'une de ses faces, une autre entre par la face opposée comme continuation de son image. Si $x_{ij} = x_i - x_j$ est le vecteur de séparation entre les particules i et j dans la boîte de DM, les transformations suivantes produisent le vecteur de séparation des paires de particules les plus proches pour un système à 1 dimension:

Situation A

Dans ce cas (figure 8a), la distance entre la particule i et l'une des images de j est plus grande que $L/2$. Ainsi, l'interaction se fait seulement avec la particule j .

Situation B: Lorsque $x_{ij} < -L/2$ (figure 8 b), on remarque que l'image $j(-1)$ interagit avec i et par conséquent la distance x_{ij} devient:

$$x_{ij} \rightarrow x_i - x_{j(-1)} = x_i - (x_{j(0)} - L) = x_{ij} + L.$$

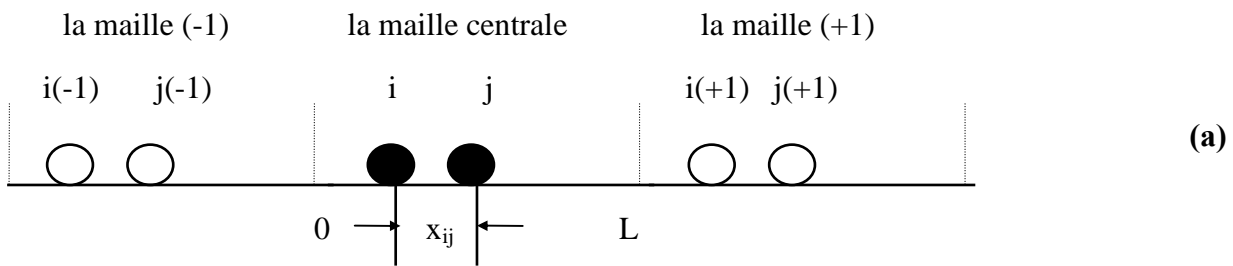
Les autres images, $j(+1)$ sont à une distance plus grande que $L/2$ et donc ils n'interagissent pas avec i .

Situation C: Dans le cas où $x_{ij} > L/2$ (figure 8c), j n'interagit pas avec i . Cependant, l'image $j(+1)$ subit cette interaction et donc:

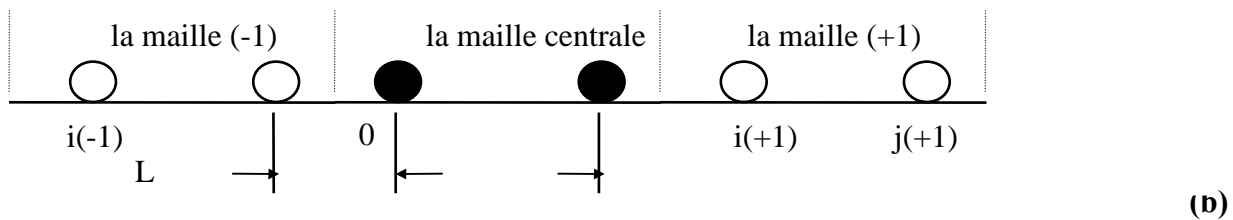
$$x_{ij} \rightarrow x_i - x_{j(+1)} = x_i - (x_{j(0)} + L) = x_{ij} - L.$$

Pour une structure cubique (3 dimensions), ces transformations sont appliquées de la même façon pour chacune des composantes cartésiennes.

Détails de la situation A ($x_{ij} < L/2$)



Détails de la situation B: $x_{ij} < -L/2$ x_{ij} $x'_{ij} = x_{ij} + L$



Détails de la situation C: $x_{ij} > L/2$ x_{ij} $x'_{ij} = x_{ij} + L$

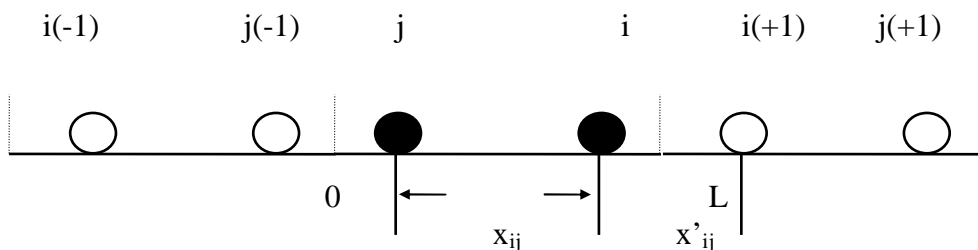


Figure 8

Ces transformations constituent ce que nous appelons la détermination de la distance d'image proche.

Cette convention est en accord avec le critère du rayon de coupure du potentiel qui doit être inférieur ou égale à la moitié de la plus petite dimension de la boîte de simulation. Nous évitons ainsi de prendre en compte plusieurs fois la même interaction, c'est à dire de traiter à la fois l'interaction d'une particule i avec une particule j et l'interaction de i avec l'une des images de j , car la distance de séparation entre i et toutes les images de j , à l'exception de l'image la plus proche, va être plus grande que le rayon de coupure.

III. La technique de la Dynamique Moléculaire (D.M.)

Introduite par Alder et Wainwright [21-22] pour l'étude des fluides dans l'approximation des sphères, cette méthode a été reprise par Rahman [23] et a été appliquée à l'étude de l'argon liquide. Depuis les années 1970, la méthode n'a cessé de connaître de rapides développements tant du point de vue des développements algorithmiques que du point de vue des applications à l'étude des systèmes complexes (fluide moléculaire, systèmes polyatomiques géants, solides et interfaces...).

III.1. Description de la méthode D. M.

Dans une simulation numérique par la dynamique moléculaire, l'étude des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport se fait à travers l'histoire d'un échantillon de N particules représentatif du système macroscopique réel. Ces N particules sont prises dans une boîte, de forme géométrique adéquate à celle de cristallisation, et présentent des mouvements bien définis.

La procédure générale d'une telle simulation consiste à générer des séries de n configurations répondants à des contraintes externes telles que la pression, la température,... Des moyennes d'observables thermodynamiques sont alors calculées sur le nombre total des configurations générées.

Les n configurations sont obtenues dans une simulation par DM par une résolution des équations classiques du mouvement des N particules du système sur une série de valeurs discrètes d'intervalle de temps Δt . A chaque pas de temps, on calcule la force sur chaque particule due à son interaction avec les autres particules. L'âge de la simulation étant $n\Delta t$, le système suit alors le chemin bien défini dans l'espace des phases. Ainsi, le nombre de particules et l'âge de la simulation jouent un rôle déterminant dans la représentation d'un système réel.

Dans une simulation de DM, le paramètre physique essentiel est le potentiel qui spécifie l'interaction entre les particules. Il doit donner une description raisonnable et représenter proprement le comportement de la matière à simuler.

III.2. Schéma d'intégration des équations de mouvement

Le mouvement d'un atome dans un solide est gouverné par les forces dues aux atomes voisins. La force résultante agissant sur cet atome est donc la somme de toutes ces forces, donnant l'équation de mouvement suivante:

$$M_i \frac{d^2 x_i(t)}{dt^2} = \sum_{j=1}^N F_{ij} = F_i(x_i(t)) \quad (2)$$

où N est le nombre d'atomes dans le solide.

Ces forces peuvent être déterminées à partir d'un potentiel $V(r_{ij})$, où r_{ij} est la distance interatomique entre l'atome i et l'atome j .

Dans une expérience D.M., les équations Newtoniennes du mouvement sont résolues selon différents algorithmes. Le choix d'un algorithme est inspiré sur la base de la précision des solutions, du coût de l'ordinateur (temps et mémoire), et de sa simplicité (du point de vue programmation). Par ailleurs, nous devons insister aussi sur le fait de choisir des algorithmes qui peuvent être adaptés dans des machines à architecture parallèle.

Les algorithmes les plus utilisés dérivent d'un algorithme simple dû à Loop Verlet [24]. A cet effet, nous décrivons dans ce qui suit quelques algorithmes pour la résolution de ces équations de mouvements pour un ensemble NVE puis pour un ensemble NVT.

III.2.1. Algorithme de Verlet

Afin de résoudre numériquement les équations classiques de mouvement pour un échantillon de N particules, Verlet introduit un algorithme simple [24] qui repose sur la méthode des différences finies.

Cette technique implique l'utilisation d'un pas de temps constant et l'équation différentielle classique de Newton s'écrit:

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \quad (3)$$

où F_i , $r_i(t)$ et m_i représentent respectivement les vecteurs forces, positions et la masse de la particule i .

Un développement en séries de Taylor au voisinage de $r_i(t)$ dans le temps passé $r_i(t - \Delta t)$ et futur $r_i(t + \Delta t)$ s'écrit:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\Delta t}{1!} \cdot \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \cdot \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \cdot r_i^{(3)}(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \cdot r_i^{(4)}(t) + \dots \quad (4)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{\Delta t}{1!} \cdot \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \cdot \ddot{r}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \cdot r_i^{(3)}(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \cdot r_i^{(4)}(t) + \dots \quad (5)$$

la sommation des équations (4) et (5) fait disparaître les termes du premier et du second ordre et donnent:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2 r_i(t) + \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \cdot r_i^{(4)}(t) + \dots \quad (6)$$

ou simplement:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2 r_i(t) + \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (7)$$

qui donnerait compte tenu de l'équation (3):

$$r_i(t + \Delta t) = 2 r_i(t) + \frac{F_i \Delta t^2}{m_i} - r_i(t - \Delta t) \quad (8)$$

de la même manière, une différence entre l'équation (4) et (5) donnerait après avoir négligé les termes du 3^{ème} ordre:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2 \Delta t \dot{r}_i(t) + O(\Delta t^2) \quad (9)$$

d'où

$$V_i(t) = \dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (10)$$

Cet algorithme est connu sous le nom d'algorithme de Verlet. Il nécessite le stockage en mémoire de trois vecteurs $r_i(t)$, F_i , $r_i(t - \Delta t)$. Notons que la précision sur les positions est du 3^{ème} ordre; celle des vitesses est du 2^{ème} ordre. Il a donc un double avantage: on aboutit à un calcul direct, et le stockage des données se fait dans un petit volume. Cependant, la précision de cet algorithme reste moyenne, c'est pourquoi en pratique dans les simulations sont utilisées deux versions dérivées de l'algorithme de Verlet appelées: l'algorithme Verlet « Leapfrog » et l'algorithme Verlet-vitesse.

III.2.2. Algorithme de Leap-Frog

a) A pas d'intégration constant

Pour des conditions de programmation et pour une meilleur précision, il est utile d'écrire les vitesses sur des pas de temps demi-entier. En se référant à la figure 9, nous obtenons:

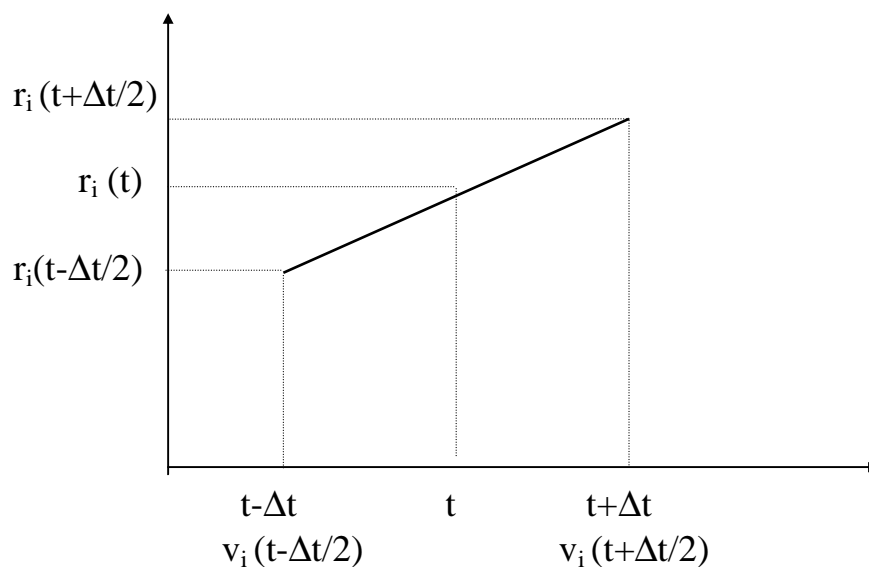


Figure 9

$$V_i(t - \Delta t / 2) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (11)$$

$$V_i(t + \Delta t / 2) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (12)$$

l'équation (7) conduit à:

$$r_i(t) - r_i(t - \Delta t) - r_i(t + \Delta t) + r_i(t) + \frac{F_i \Delta t^2}{m_i} = 0 \quad (13)$$

soit en divisant par Δt :

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = \frac{[r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]}{\Delta t} + \frac{F_i \Delta t^2}{m_i} = 0 \quad (14)$$

les vecteurs de vitesses deviennent ainsi:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = V_i(t - \Delta t / 2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (15)$$

soit

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = V_i(t - \Delta t / 2) + \frac{F_i \Delta t^2}{m_i} = V_i(t + \Delta t / 2) \quad (16)$$

ce qui donnerait pour la position au temps $t + \Delta t$:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + V_i(t + \Delta t / 2) \Delta t \quad (17)$$

et pour la vitesse au temps t :

$$V_i(t) = \frac{[V_i(t - \Delta t / 2) - V_i(t + \Delta t / 2)]}{2} \quad (18)$$

b) A pas d'intégration variable

Dans ce cas là, le pas d'intégration n'est plus constant mais variable. Il se calcule en contraignant la particule la plus rapide à se mouvoir d'une distance inférieure à celle imposée. Cette distance est choisie suffisamment courte pour assurer la précision du calcul. Le schéma d'intégration serait alors:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = V_i(t - \Delta t / 2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (19)$$

soit

$$r_i(t + \Delta t') = r_i(t) + V_i(t + \Delta t' / 2) \cdot \Delta t' \quad (20)$$

la vitesse $V_i(t + \Delta t' / 2)$ est déterminée par une interpolation linéaire de $V_i(t)$

$$V_i(t + \Delta t' / 2) = V_i(t + \Delta t / 2) + \frac{V_i(t + \Delta t' / 2) - V_i(t - \Delta t / 2)}{(t - \Delta t' / 2) - (t - \Delta t / 2)} \cdot \frac{\Delta t'}{2} - \frac{\Delta t}{2} \quad (21)$$

$$V_i(t + \Delta t' / 2) = V_i(t) \cdot 1 + \frac{\Delta t}{\Delta t'} - V_i(t - \Delta t' / 2) \cdot \frac{\Delta t}{\Delta t'} \quad (22)$$

nous obtenons alors:

$$V_i(t) = \frac{V_i(t + \Delta t / 2) \cdot \Delta t' + V_i(t + \Delta t' / 2) \cdot \Delta t}{(\Delta t + \Delta t')} \quad (23)$$

III.2.3. Algorithme de type Prédicteur-Correcteur

L'idée de base de cet algorithme est de prédire les positions [25-26], les vitesses et les accélérations à partir du développement de Taylor de la position $r_i(t)$:

$$r_i(t) = r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} r_i^{(4)}(t) + \frac{\Delta t^5}{5!} r_i^{(5)}(t) + \dots (24)$$

$$\dot{r}_i(t) = \dot{r}_i(t) + \Delta t \cdot \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \dddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} r_i^{(4)}(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} r_i^{(5)}(t) + \dots (25)$$

$$\ddot{r}_i(t) = \ddot{r}_i(t) + \Delta t \cdot \dddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} r_i^{(4)}(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} r_i^{(5)}(t) + \dots (26)$$

$$\dddot{r}_i(t) = \dddot{r}_i(t) + \Delta t \cdot r_i^{(4)}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} r_i^{(5)}(t) + \dots (27)$$

$$r_i^{(4)}(t) = r_i^{(4)}(t) + \Delta t \cdot r_i^{(5)}(t) + \dots (28)$$

la première dérivée est la vitesse, $\dot{r}_i(t) = V_i(t)$, la deuxième dérivée est l'accélération,

$\ddot{r}_i(t) = A_i(t)$, la troisième dérivée est $B_i(t)$, la quatrième dérivée est $C_i(t)$, etc.

Généralement, on s'arrête au 3^{ème} terme de l'expression de la position. On peut atteindre le 5^{ème} terme; ce qui donne évidemment des résultats plus précis, mais le temps de calcul devient plus important.

La deuxième étape de cet algorithme consiste à corriger les positions, les vitesses, les accélérations, ... à base de prédictions faites auparavant. L'algorithme suivant a pour but de corriger le précédent:

$$corr = \frac{F_i}{m_i} A_i(t) \quad (29)$$

$$r_i(t) = r_i(t) + C_1 \frac{\Delta t^2}{2} \cdot corr \quad (30)$$

$$V_i(t) = V_i(t) + C_2 \frac{\Delta t}{2} \cdot corr \quad (31)$$

$$A_i(t) = \frac{F_i}{m_i} \quad (32)$$

$$B_i(t) = B_i(t) + C_3 \cdot \frac{3}{\Delta t} \cdot corr \quad (33)$$

$$C_i(t) = C_i(t) + C_4 \cdot \frac{12}{\Delta t^2} \cdot corr \quad (34)$$

Les coefficients C_1 , C_2 , C_3 et C_4 sont donnés par Gear [26] et correspondent à $C_1=19/120$, $C_2=3/4$, $C_3=1/2$, $C_4=1/12$.

Références

- [1] J. E. Lennard-Jones, Proc. R. Sc. London A 106, P463 (1924).
- [2] F. H. Stillinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **60**, 1545 (1974).
- [3] S. W. De Leeuw, J.W. Perram and E. R. Smith, Proc. R. Soc. London. A373, P27, (1980).
- [4] R. A. Buckingham, Proc. Roy. Soc. **168A**, 264 (1938).
- [5] P. N. Keating, Phys. Rev, **152**, 774 (1966).
- [6] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B31, P5262 (1985).
- [7] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, Phys. Rev. Lett. 62, 2144, (1989).
- [8] Th. A. Weber, F. H. Stillinger, J. Chem. Phys 92, 6239; (1990).
- [9] R. Biswas and D. R. Hamann, Phys.Rev.& (1987) 6434.
- [10] J. Tersoff, Phys. Rev. B38, P9902, (1988).
- [11] J. Tersoff, Phys. Rev. B37 6991 (1988).
- [12] J. Tersoff, Phys. Rev; Lett. 61, 2879 (1988).
- [13] J. Tersoff, Phys. Rev, B39, 5566 (1989).
- [14] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B29. P. 6443 (1984).
- [15] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett.50, 1285 (1983).
- [16] M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett.59, 2666 (1987)
- [17] M. I. Baskes, J. S. Nelson, A. F. Wright, Phys. Rev. B40, 6085 (1989).
- [18] M. I. Baskes, Phys. Rev. B46, 2727 (1992).
- [19] A. P. Sutton and J. Chen, Phil. Mag. Lett. 61, P 139 (1990).
- [20] M. W. Finnis, J. F. Sinclair, Phil. Mag. A50, P45 (1984).
- [21] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [22] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- [23] A. Rahman, Phys. Rev. A136, 405 (1964).
- [24] L. Verlet, Physical Review. 159, P98 (1967).
- [25] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. 1996, San Diego: AcademicPress.28.
- [26] C.W. Gear , Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. 1971, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Nous présentons dans cette partie les résultats de simulation atomistique pour le carbonate de calcium et pour la strontianite sous l'effet de pressions et à une température $T = 300\text{K}$. Ces deux roches (plus spécialement le CaCO_3) ont été un sujet d'intérêt pour plusieurs chercheurs tant expérimentalement que théoriquement. Skinner et al. [1] se sont intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques de la calcite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. En se basant sur des modèles empiriques de la mécanique moléculaire, de nombreux travaux ont été entrepris dans le but de déterminer les propriétés élastiques et optiques de CaCO_3 [3]. En utilisant un modèle atomistique, Parker et al. [2] ont étudié la précipitation à la surface de CaCO_3 ainsi que le processus de sa dissolution. En 2003, Archer et al. [4] ont développé de nouveaux potentiels empiriques pour étudier la première phase de transition de la calcite I et la calcite II. Arapan et al. [5], en se basant sur des calculs *ab initio* ont prédit une nouvelle phase stable à de hautes pressions pour le CaCO_3 .

D'un autre côté, Markgraf et al. ont étudié en détail la structure de CaCO_3 et MgCO_3 sous hautes températures. Leur but était d'examiner la rotation de l'anion CO_3^- pour les carbonates cristallisant dans le système rhomboédrique à de hautes températures [6]. Paverse et al. ont développé un potentiel interatomique pour le CaCO_3 dans la phase calcite et aragonite [7]. Les travaux de Dove et al. [8] ont également porté sur le développement d'un nouveau modèle de potentiel pour le carbonate de calcium afin d'étudier la dynamique du système ainsi que les transitions de phases dans le CaCO_3 [9]. Enfin, Fiquet et al. ont étudié les carbonates MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, et CaCO_3 sous hautes pressions en utilisant la diffraction des rayons X [10].

Concernant le SrCO_3 , excepté les travaux de Lin et Liu [11] et ceux d'Ono et al. [12], très peu de travaux ont été effectués sur cette roche. Ceci est probablement dû à l'instabilité de la structure de cette roche sous hautes pressions.

Les résultats que nous présentons ci-dessous concernent l'étude du comportement structural, élastique et vibrationnel du CaCO_3 et du SrCO_3 sous l'effet de la pression. Nous projetons d'examiner le mécanisme de transition de phase des deux roches, et de voir à quelle pression se fait cette transformation structurale. Pour le CaCO_3 , nous nous intéresserons plus particulièrement au calcul des propriétés vibrationnelles sous l'effet de pression afin d'établir une relation entre les changements structuraux et les vibrations du réseau. Pour le SrCO_3 , une étude détaillée des propriétés structurales et mécaniques sera présentée. Cette roche sera soumise à différentes valeurs de pression afin de connaître ses changements structuraux. Nous montrerons qu'à partir d'un calcul de la variation du module de cisaillement ou de vitesse d'onde élastique sous l'effet de la pression nous pouvons observer le changement structural et évaluer la transition de phase.

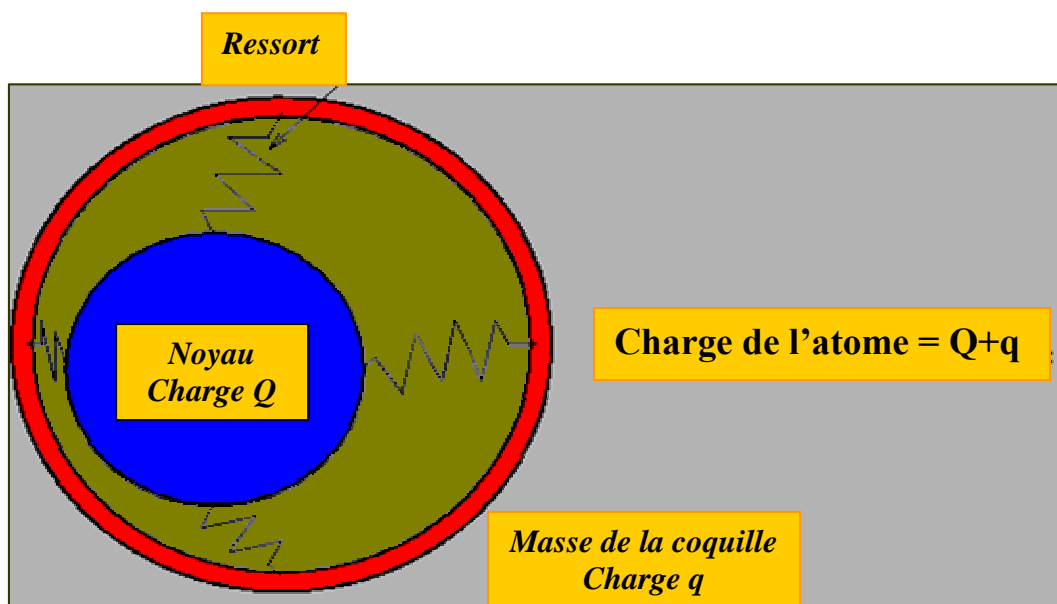
Par ailleurs, une étude comparative sera faite entre CaCO_3 , SrCO_3 et d'autres types de roches du même groupe concernant les propriétés mécaniques.

I. Choix du champ de force

Les travaux de simulation réalisés dans cette thèse utilisent un champ de force développé par Rohl et al. [13], pour les carbonates, qui est une correction du modèle de potentiel de Fislér et al. [14]. Ce dernier a tenu compte des différentes interactions entre les anions moléculaires de CO_3^{2-} . Les interactions intermoléculaires et intramoléculaires O-O ont été définies par le potentiel de Buckingham. Un terme O-C-O à trois corps ainsi qu'un potentiel de torsion O-C-O-O complètent la description des interactions avec l'anion CO_3^{2-} . Une forme fonctionnelle plus étendue, incluant le terme du 4^{ème} ordre a été utilisée pour la constante décrivant les cœur et coquille de l'oxygène.

Dans ce dernier modèle de potentiel, les interactions atomiques sont représentées par un potentiel entre paire d'atomes dans le système. La polarisation électronique des atomes est implémentée en utilisant le modèle de Dick-Overhauser, dans lequel l'atome est représenté par une masse de coquille Z_s et une masse de noyau Z_c , ainsi la masse totale de l'atome est $Z = Z_c + Z_s$. La charge totale de chaque atome dans la simulation est réduite de sa charge ionique formelle, la charge partielle de chaque atome est donc un paramètre à ajuster.

Le noyau et la coquille sont reliés par un ressort harmonique de forme analytique $E = \frac{1}{2} k x^2$ où x représente la distance qui relie le noyau à la coquille, comme présenté ci-dessous.



Pendant le calcul de la minimisation d'énergie, les positions de la coquille seront relaxées autour du noyau afin d'obtenir un dipôle permettant de créer une polarisabilité électronique. Le modèle de la coquille est créé pour décrire cette polarisation qui est due surtout à l'atome d'oxygène. Les autres atomes sont considérés comme atomes rigides.

Tous les potentiels intramoléculaires sont définis pour interagir entre les noyaux, alors que les interactions intermoléculaires seraient entre les coquilles. Le modèle de Fisler décrit plus haut avait deux inconvénients. Il ne décrivait pas correctement les modes de vibrations à basse fréquence ainsi que la stabilité relative des configurations moléculaires du CaCO_3 .

Rohl et al. ont inclus les informations sur la structure et l'énergie de la calcite ainsi que les fréquences intramoléculaire des phonons. L'introduction d'un terme répulsif entre le calcium et le carbone ainsi qu'une constante de force anharmonique du 4^{ème} ordre pour l'énergie quatre-corps du plan du carbone avec l'anion CO_3^{2-} , a donné l'ordre correct des structures moléculaires.

L'ensemble des potentiels utilisés dans ce travail permet une description des différentes interactions dans les deux roches que nous étudions (CaCO_3 et SrCO_3); ils sont présentés dans le tableau 1.

I. 1. Formules des potentiels utilisées

Pour CaCO_3 , les paramètres du potentiel utilisé ont été pris de la littérature [1], tandis que pour le SrCO_3 nous avons procédé à un ajustement de l'ensemble de paramètres. La méthode utilisée à cet effet est celle des moindres carrés. Cette dernière consiste à calculer les gradients et les propriétés pour la structure cristalline expérimentale et de varier les paramètres du potentiel jusqu'à ce que l'erreur sur ces quantités calculées sera minimisée.

En utilisant le modèle de la coquille, les paramètres de potentiel sont ajustés de manière à minimiser la somme des carrés des différences entre les propriétés expérimentales (exp.) et calculées f (cal.) :

$$\sum_i^n [f_i(\text{exp}) - f_i(\text{calc})]^2 \Rightarrow \min \quad (1)$$

Où n est le nombre de propriétés observables prises en compte. Le système est relaxé par la méthode de Newton-Raphson à chaque itération et les propriétés physiques sont calculées à partir de la matrice des dérivées secondes de l'énergie.

Tableau 1: Expressions des potentiels utilisés dans ce travail.

Potentiel	Formule	Unités des paramètres
Buckingham	$A \exp(-r/\rho) - Cr^{-6}$	[A] eV. [ρ] Å. [C] eVÅ ⁶
Morse	$D\{1 - \exp(-a(r-r_0))^2 - 1\}$	[D] eV. [a] (Å ⁻¹). [r0] Å
Noyau-coquille	$\frac{1}{2}k_2r^2 + \frac{1}{24}k_4r^4$	[k2]eVÅ ⁻² [k4] eVÅ ⁻⁴
Trois corps	$\frac{1}{2}k_2(\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\theta - \theta_0)^3 + \frac{1}{12}k_4(\theta - \theta_0)^4$	[θ_0] ^o [k2]eV.rad ⁻² . [k3].eV.rad ⁻³ . [k4] eV.rad ⁻⁴
Quatre corps	$K_2d^2 + K_4d^4$	[k] eVÅ ⁻²

II. Procédure d'évaluation des quantités mécaniques

II.1 Les constantes d'élasticité

Les constantes élastiques représentent la seconde dérivative de la densité d'énergie par rapport à la contrainte :

$$C_{ij} = 1/V (\partial^2 U / \partial \epsilon_i \partial \epsilon_j) \quad (2)$$

Puisqu'il y a six contraintes possibles dans l'arrangement de notation que nous utilisons, le tenseur de la constante d'élasticité est une matrice symétrique 6x6. Les 21 éléments indépendants de la matrice sont considérablement réduits par symétrie [15]. Par exemple, pour un matériau cubique, les seuls et uniques éléments sont C_{11} , C_{12} et C_{44} .

En calculant les deuxièmes dérivées de l'énergie par rapport à la contrainte, il est important de permettre tous les degrés de liberté internes du cristal. Nous présentons la notation suivante pour les deuxièmes matrices dérivées:

$$D_{ee} = (\partial^2 U / \partial \varepsilon \partial \varepsilon)_{\text{internal}} \quad (3)$$

$$D_{ei} = (\partial^2 U / \partial \varepsilon \partial \alpha_i)_e \quad (4)$$

$$D_{ij} = (\partial^2 U / \partial \alpha_i \partial \beta_j)_e \quad (5)$$

Ainsi l'expression totale du tenseur de la constante d'élasticité peut être écrite comme suit:

$$C = 1/V (D_{ee} - D_{ei} D_{ij}^{-1} D_{je}) \quad (6)$$

Les compliances élastiques, S, peuvent être calculées à partir de l'expression ci-dessus en inversant la matrice ($S = C^{-1}$). Ces expressions sont valables pour des conditions adiabatiques et à des pressions nulles. Ces dernières expressions peuvent être étendues dans le cas d'une pression externe finie selon les corrections suivantes:

$$C_{\alpha\beta\gamma\zeta} = 1/\zeta ((\partial \beta^2 U / \partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\zeta}) + P/2(2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\zeta} - \delta_{\alpha\zeta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\zeta})) \quad (7)$$

II.2. Module de cisaillement G et module de rigidité K

Comme pour les constantes d'élasticité, le module de compressibilité ou de rigidité B et le module de cisaillement G contiennent des informations sur la dureté des matériaux sous différentes déformations. Trois définitions peuvent être utilisées : celles de Reuss, Voight et Hill [15] pour le calcul de ces paramètres.

$$B_{\text{voight}} = 1/9 (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (8)$$

$$G_{\text{voight}} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (9)$$

$$B_{\text{reuss}} = 1/15 (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}) \quad (10)$$

$$G_{\text{reuss}} = 15/[4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})] \quad (11)$$

En ce qui concerne l'expression de Hill, on prend la moyenne entre l'expression de Voight et celle de Reuss.

II.3. Module de Young et module de cisaillement

II.3.1. Module de Young

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (12)$$

E : le module de Young.

σ : la contrainte.

ε : la déformation.

Pour notre étude on a calculé le module de Young à partir de la matrice inverse des constantes d'élasticité grâce aux formules suivantes:

$$E_X = S_{11}^{-1} \quad (13)$$

$$E_Y = S_{22}^{-1} \quad (14)$$

$$E_Z = S_{33}^{-1} \quad (15)$$

S_{ij} représente la matrice inverse des constantes d'élasticité.

II.3.2. Module de cisaillement

Le cisaillement est une variation de l'angle, correspondant à des forces s'exerçant parallèlement à la face. Le module de cisaillement (G) est lié au module de Young et au coefficient de Poisson par la relation suivante:

$$G = E / [2 \cdot (1 + \nu)] \quad (16)$$

Où E est le module de Young et ν le coefficient de poisson.

On dénombre différentes formules permettant de déduire le module de cisaillement à partir des constantes d'élasticité telle que la notation de Voight ou celle de Reuss:

$$G_{\text{Voight}} = 1/15(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}) \quad (17)$$

$$G_{\text{Reuss}} = 15/(4.(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})) \quad (18)$$

II.3.3. Les vitesses d'onde acoustiques

Les vitesses d'onde acoustiques dans un solide peuvent être dérivées à partir du module de compressibilité et de celui de cisaillement, aussi bien que la densité, ρ . A cet effet on distingue la vitesse de l'onde transversale, V_s , et celle de l'onde longitudinale, V_p , qui sont données par les équations suivantes :

$$V_s = \sqrt{\frac{G_0}{\rho}} \quad (19)$$

et

$$V_p = \sqrt{\frac{4G_0 + 3B_0}{3\rho}} \quad (20)$$

II.3.4. Théorie des phonons

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg, les atomes d'une molécule doivent être constamment en mouvement de vibrations. A basses températures, les vibrations correspondent au mouvement harmonique simple autour de la position minimale d'énergie. En augmentant la température, les mouvements deviennent de plus en plus anharmoniques.

Pour une molécule, il y a $3N-6$ modes de vibration (ou $3N-5$ pour une molécule linéaire). Dans le cas d'un solide parfait à trois dimensions, il existe un nombre infini de phonons. Ces derniers sont décrits en calculant leurs valeurs aux points de l'espace réciproque, et plus

précisément dans la zone de Brillouin. Par conséquent, nous obtenons $3N$ phonons par point k . Les trois modes ayant les plus basses fréquences représentent la branche acoustique qui tend vers la valeur zéro dans le centre de la zone de Brillouin ($k = 0, 0, 0$), connu sous le nom du point Γ .

Dans ce point les modes acoustiques correspondent à la translation pure du réseau cristallin, ainsi, ils correspondent aux modes de fréquence nulle. Le tracé de la variation des fréquences vibrationnelles en fonction du vecteur d'onde k donne les courbes de dispersion des phonons. Afin de calculer les vibrations ou les phonons d'un système, on calcule en premier la matrice de constante de force donnée par les dérivées secondes par rapport aux atomes dans l'espace cartésien.

Dans le cas d'un solide, les termes doivent être multipliés par le facteur phase, $\exp(i.k.r)$. Ainsi la matrice de constante de force F entre deux atomes i et j est donnée par l'équation suivante:

$$F_{i\alpha j\beta}(k) = \sum_R (\partial^2 U / \partial \alpha \partial \beta) \exp(ik(r_{ij} + R)) \quad (21)$$

La sommation sur R représente la somme sur les vecteurs du réseau. Cette matrice de constantes de force est ainsi transformée en matrice dynamique, D , en multipliant par l'inverse de la racine carrée des masses réduites des ions :

$$D_{i\alpha j\beta}(k) = [1/(m_i m_j)^{1/2}] F_{i\alpha j\beta}(k) \quad (22)$$

L'origine des trois phonons acoustiques au point Γ vient du fait que la somme de toutes les premières dérivées, ou alternativement les forces, doit être égale à zéro en l'absence d'une force externe.

En formant la matrice dynamique à partir de la matrice des constantes de force, il y a un certain nombre d'issues concernant certains champs de force et les types du système. L'issue la plus commune se rapporte à l'utilisation du modèle de coquille, dans lequel les coquilles ont une masse nulle. Puisque le nombre de modes de vibration est strictement donné par trois fois le nombre d'atomes, qui correspond également au nombre de noyaux, donc les coordonnées de la coquille ne peuvent pas apparaître directement dans la matrice dynamique. Les contributions de la coquille sont favorisées dans les constantes de force des noyaux selon l'expression:

$$F_{cc}^{total} = F_{cc} - F_{cs} F_{ss}^{-1} F_{sc} \quad (23)$$

F_{cc} sont les matrice de constantes de force du noyau-noyau F_{ss} : coquille-coquille.

F_{sc} : coquille -noyau respectivement; F_{cs} est seulement transposition du F_{sc} .

Dans le cas du point Γ , il existe une complication supplémentaire dans le calcul des phonons. Dans certains matériaux où les atomes possèdent une charge, la dégénérescence des modes optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO) est coupée due au champ électrique généré durant les vibrations. Si les charges effectives de Born sont connues, la matrice dynamique [16] sera corrigée:

$$D_{i\alpha\phi\beta}^{n\alpha} = [4\pi/V(m_i m_j)^{1/2}] [(k^\Gamma \cdot q_i^{born})_\alpha (k^\Gamma \cdot q_j^{born})_\beta / (k^\Gamma \cdot \epsilon^\infty k)_{\alpha\beta}] \quad (24)$$

III. Résultats et interprétations

III. 1. Le Description de la structure cristalline de CaCO_3

Dans la famille des carbonates, le carbonate de calcium CaCO_3 est l'une des espèces minérales les plus abondantes sur la surface de cette planète, elle est stable aux conditions ambiantes, elle se produit dans les roches sédimentaires biogéniques et les précipités inorganiques.

Le carbonate de calcium cristalline dans la structure trigonale possédant un paramètre de maille $a = b = 4.99 \text{ \AA}$ et $c = 17.061 \text{ \AA}$. Il représente un prototype de polymorphisme à hautes pressions. Plusieurs formes ont été rapportées pour la calcite, I, II, III, IV (Figure 1). Par exemple les formes métastables de CaCO_3 à 14.5 kbar et à 18.5 kbar [17].

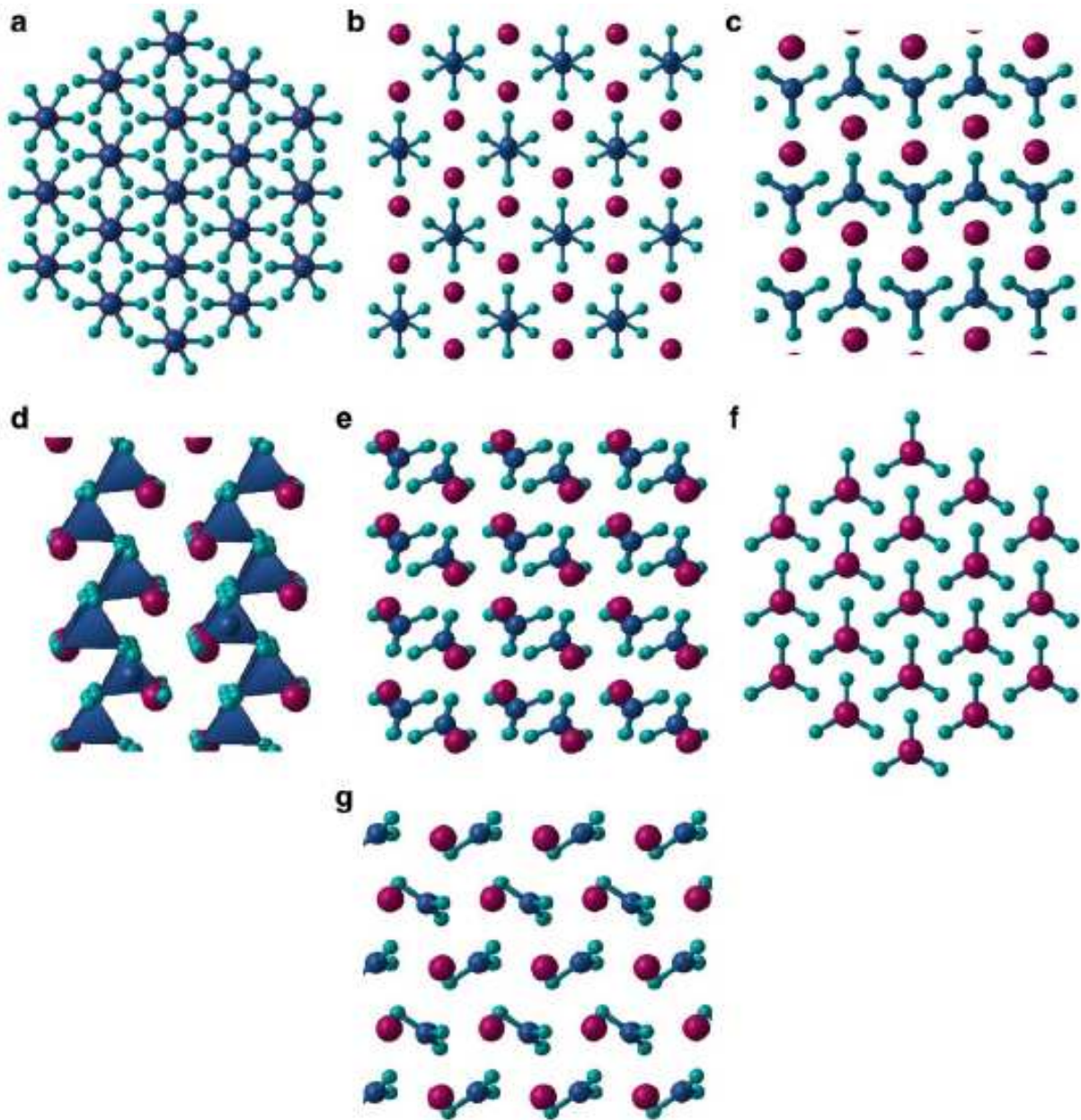


Figure 1: La structure cristalline de CaCO_3 dans différentes phases :(a) calcite, (b) aragonite, (c) post-aragonite, (d) phase I, (e) phase II, (f) phase III, (g) phases IV.
 (Atome de Ca : sphère rouge, Atome de C : sphère bleu, Atome d'O : sphère verte)

III. 2. Calcul des propriétés mécaniques et vibrationnelles sous l'effet de la pression

Nous utilisons pour le présent travail deux techniques de simulations la technique de minimisation d'énergie et la dynamique moléculaire, en employant un nouveau modèle de potentiel développé récemment par Rohl et al. [13]. Les paramètres de potentiel utilisés sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres de potentiel du CaCO₃.

Atome	Charge	
	noyau	coquille
Ca	+2.000	
C	+ 1.343539	
O	+ 1.018487	-2.133000

Atome 1	Atome 2	A (eV)	B (Å)	C (eV. Å ⁶)	cutoff (Å)
Potential de Buckingham : $E(r) = A \exp(-r/\rho) - C/r^6$					
Onoyau	O noyau	4030.3	0.245497	0.0000	Intra/2.5
Ocoquille	O coquille	64242.454	0.198913	21.843570	Inter/15.0
Ca noyau	Ocoquille	2154.0	0.289118	0.000000	10.0
Ca noyau	Cnoyau	1.2x 10 ⁸	0.120	0.000000	10.0

Atome 1	Atome 2	D _e (eV)	a ₀ (Å ⁻¹)	r ₀ (Å)	k _{c-o} (eV. Å ⁻²)	cutoff (Å)
Potential de Morse $E(r) = D_e (\{ 1 - \exp [-a_0 (r-r_0)] \}^2 - 1)$						
C noyau	O noyau	5.0	2.5228	1.19820		
Potential Noyau-coquille $E(r) = 1/2k_{c-o} r^2$						
O noyau	O coquille				52.740087	0.8

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	k_0 (eV.rad ⁻²)	θ (°)	k_2 (eV. Å ⁻²)	k_4 (eV. Å ⁻⁴)	cutoff (Å)
Potentiel à trois corps : $E(r) = 1/2k_0(\theta-\theta_0)^2$								
C noyau	O noyau	O noyau		1.7995	120			liés
Potentiel à quatre corps : $E(r) = k_2d^2 + k_4d^4$								
C noyau			O noyau			8.6892	360.0	liés

Dans un ensemble NPT où on permet aux coordonnées ioniques et aux paramètres du réseau de varier, le système est équilibré en utilisant la technique de minimisation de l'énergie interne. Pour trouver le minimum local, nous adoptons la procédure de Newton-Raphson avec la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfabr-Shanno (BFGS).

Le carbonate de calcium cristallise sous les conditions normales de températures et de pressions dans la phase calcite. A une pression de 4 GPa, il passe à une autre phase qui est l'aragonite, et ensuite vers la phase post-aragonite à une pression de 42 GPa.

Comme le modèle utilisé a été précédemment testé pour les propriétés structurales des phases calcite et aragonite [13-14], nous nous sommes spécialement focalisé dans cette étude sur la phase post-aragonite. Afin de tester la transférabilité de ce nouveau champ de force, nous présentons dans le tableau 2 les paramètres structuraux de la phase post-aragonite pour deux pressions: 66.4 et 36 GPa. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales et aux valeurs théoriques d'Oganov et ses collaborateurs [17]. Les paramètres mesurés et calculés de la cellule ainsi que les coordonnées atomiques des phases post-aragonite relaxées montrent un bon accord. Nous notons que cette phase n'a pas été incluse durant l'ajustement. Comme on peut le constater, le nouveau champ de force employé reproduit les structures cristallines expérimentales avec une erreur estimée de 0.5 à 4 %.

Tableau 2 (a): Données structurales de CaCO₃ dans la phase post-aragonite à 66.4 GPa.

Paramètre	66.4 GPa (nos résultats)			66.4 GPa (Exp.)#			66.4 GPa (Théo.)#		
a (Å)	4.123			4.101			4.068		
b (Å)	4.536			4.561			4.592		
c (Å)	4.138			3.964			3.99		
Coordonnées	x	y	Z	x	y	Z	x	y	z
Ca	0	0.5	0.615	0	0.5	0.623	0	0.5	0.622
C	0	0	0.987	0	0	0.990	0	0	0.990
O ₁	0	0	0.692	0	0	0.670	0	0	0.671
O ₂	0	0.222	0.151	0	0.239	0.147	0	0.239	0.147

Tableau 2 (b): Données structurales de CaCO₃ dans la phase post-aragonite à 36 GPa.

Paramètres	36 GPa (nos résultats)			36 GPa (Exp.)#			36 GPa(Théo.)#		
a (Å)	4.278			4.280			4.303		
	6			2			6		
b (Å)	4.695			4.685			4.724		
c (Å)	4.213			4.061			4.097		
Coordonnés	x	y	z	x	Y	z	x	y	Z
Ca	0	0.5	0.615	0	0.5	0.615	0	0.5	0.616
C	0	0	0.990	0	0	0.989	0	0	0.990
O ₁	0	0	0.698	0	0	0.674	0	0	0.676
O ₂	0	0.222	0.151	0	0.236	0.143	0	0.239	0.142

Valeurs expérimentales et théoriques d'Oganov et al. [17].

Les constantes d'élasticité, les constantes diélectriques statiques ainsi que les constantes diélectriques de haute fréquence pour les phases aragonite et post-aragonite sont présentés dans le tableau 3 où ils sont comparés avec les résultats expérimentaux [18-20].

Tableau 3 : Les constantes d'élasticité calculées (en GPa) pour les phases aragonite et post-aragonite.

	Aragonite		Post-aragonite	
	Expérimental	Nos résultats	Expérimental	Nos résultats
C_{11}	160.0§	165.2		81.5
C_{22}	87.0§	108.7		209.00
C_{33}	85.0§	86.1		191.8
C_{44}	41.0§	41.2		28.0
C_{55}	26.0§	21.4		
C_{66}	43.0§	29.0		10.4
C_{12}	37.0§	58.6		60.4
C_{13}	36.6§	44.0		87.2
C_{23}	16.0§	53.0		63.2
B	67.1*	69.4	65.4*	78.6
$V(\text{Å}^3)$	226.65*	226.11	109.74*	104.80

Constante diélectrique statique

ϵ_{11}^0		14.95	
ϵ_{22}^0		6.47	8.64
ϵ_{33}^0		6.35	9.11

Constante diélectrique à haute fréquence

ϵ_{11}^∞	2.86	2.01	2.34
ϵ_{22}^∞	2.82	1.99	2.12
ϵ_{33}^∞	2.34	2.18	2.13

§ valeurs expérimentales de Hearmon [18].

* valeurs expérimentales d'Ono et al.[19].

|| valeurs expérimentales de Deer et al. [20].

Les quantités évaluées pour la phase aragonite semblent en bonne adéquation avec les données expérimentales de Hearmon [18]. La valeur calculée du module de rigidité est obtenue avec une erreur estimée à 3%. Pour la phase post-aragonite, les résultats obtenus sont présentés dans le même tableau.

En comparant les propriétés mécaniques des phases aragonite et post-aragonite, nos résultats (tableau 3) montrent que le module de rigidité du CaCO_3 dans la phase aragonite augmente par 13% lorsqu'on se dirige vers la phase post-aragonite. Par contre les valeurs mesurées d'Ono et al. [19] montrent un faible changement d'environ 2.5 %.

Afin de vérifier si la nouvelle phase post-aragonite est bien reproduite, nous traçons dans la figure 1 le spectre de la diffraction par rayon X ainsi calculée, comparé à la diffraction expérimentale à 36 GPa. Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde $\lambda = 0.42 \text{ \AA}$, puis à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. A partir de la valeur de θ_{hkl} de chaque raie on obtient la distance interréticulaire d_{hkl} de la famille des plans hkl selon la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda$ avec $\lambda < 2d_{hkl}$ et n l'ordre de la réflexion. Le spectre de diffraction X obtenu a les caractéristiques suivantes:

- * La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- * Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

Notre courbe montre relativement une bonne similarité avec l'expérimental. Un fort pick de réflexion apparaît à $12.8^\circ 2\theta$. Nous notons que les pics de Bragg prédits à 10.5 et 10.9° n'ont pas été observés et que le pic le plus important à 13.7° n'a pas été reproduit par le modèle.

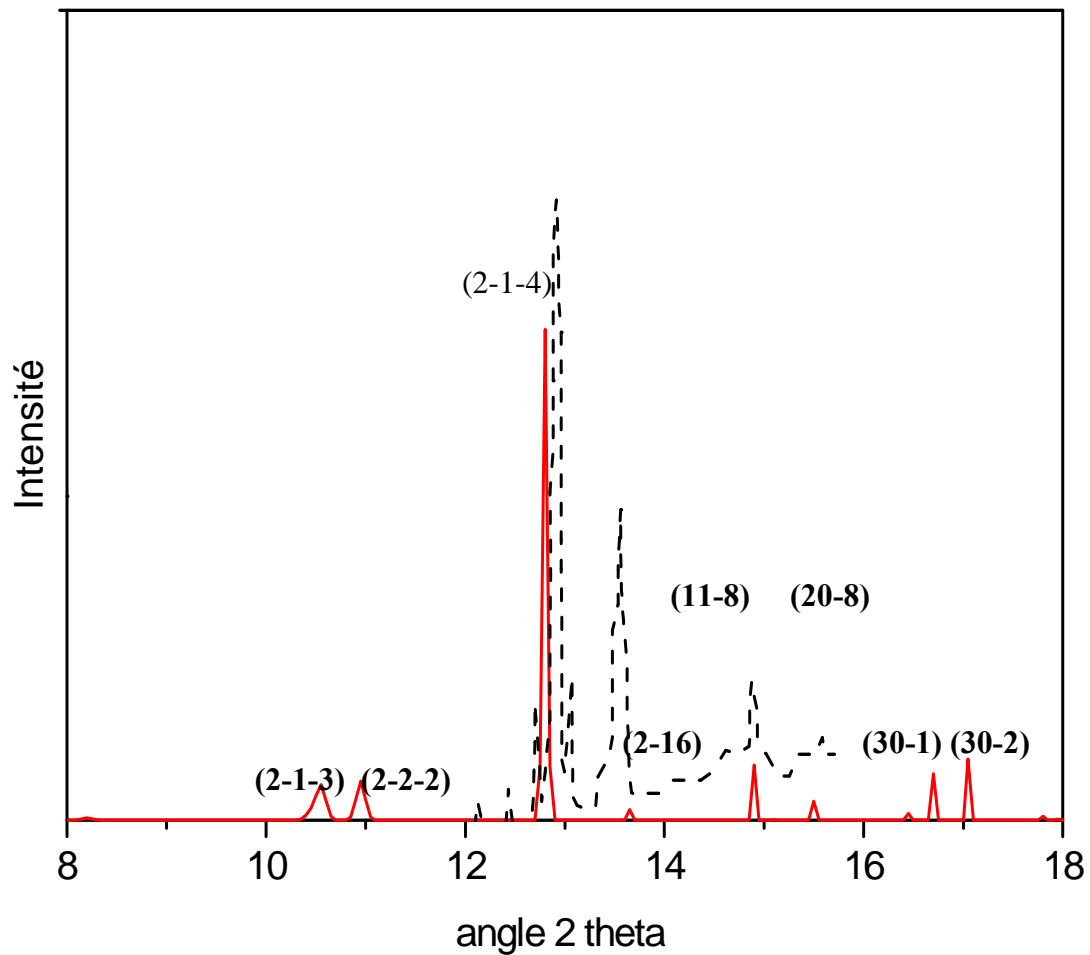


Figure 2: Comparaison entre le spectre par diffraction des rayons X calculé (trait continu) et celui observé expérimentalement (trait discontinu) à 36GPa.

Dans la figure 3 nous traçons l'enthalpie en fonction de la pression de la phase aragonite à la post-aragonite, qui montre la stabilité de la phase post-aragonite par rapport à l'aragonite avec une transition prédite à 35.2 GPa. Cette valeur s'accorde bien avec celle trouvée expérimentalement et qui est de 40 GPa [19] et le résultat théorique d'Oganov et al. [17] et Arapan et al. [5]. La structure post-aragonite ($Pmmn$) est caractérisée par la présence de 12 atomes de coordination de Ca et peut être vue comme hexagonal compact contenant des ions Ca^{2+} et O^{2-} avec peu d'ions C^{4+} dans des triangles vides. Cette structure semble la plus stable énergétiquement entre 50 et 100 GPa.

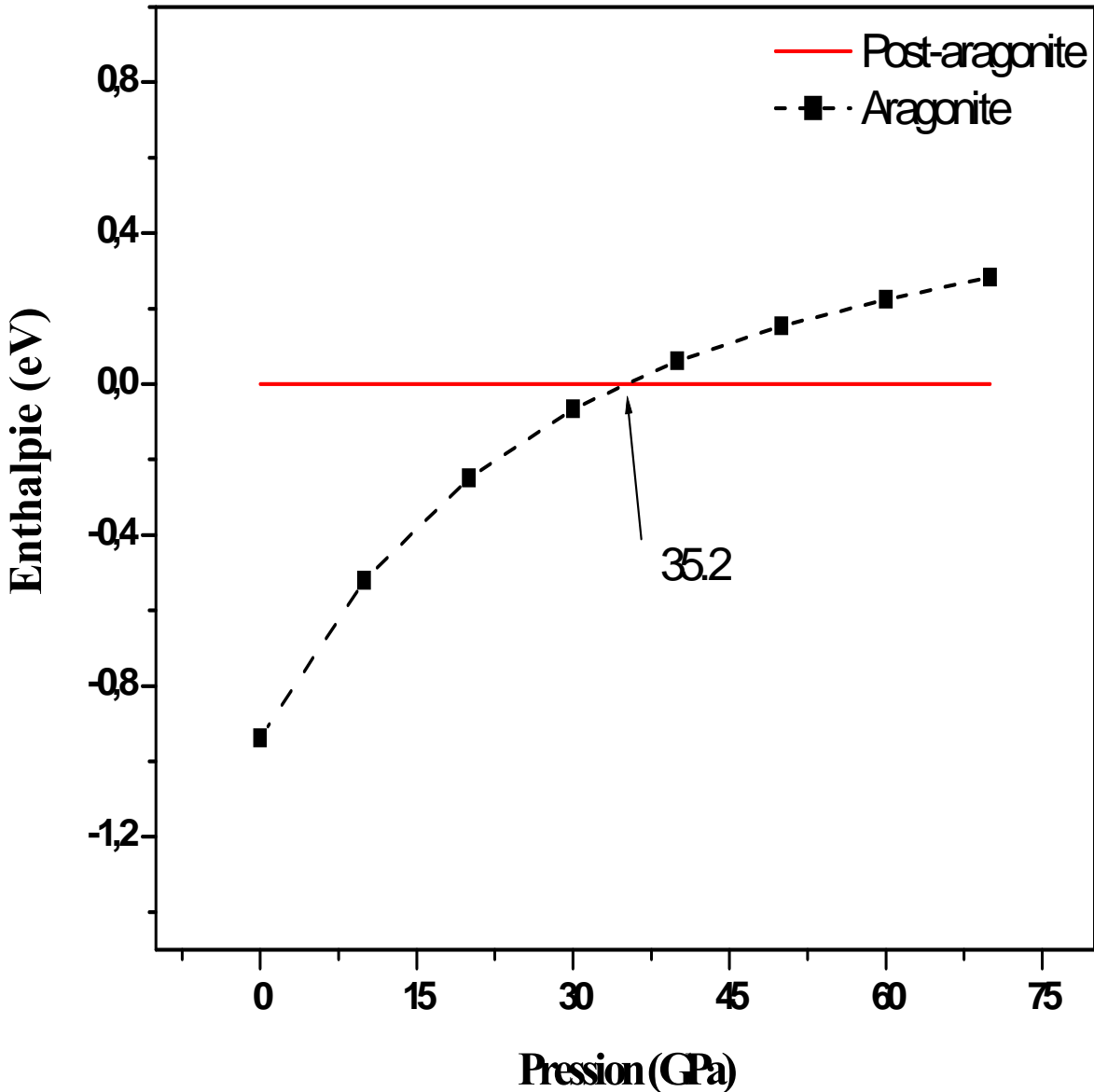


Figure 3: Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les phases aragonites et post-aragonite. La flèche indique la pression de transition de phase structurale.

La figure 4 montre la variation des vitesses d'onde élastique, i.e. l'onde longitudinale V_P et l'onde transversale V_S en fonction de la pression dans une gamme entre 0 et 80 GPa. Nous remarquons une augmentation rapide de V_P entre 0 et 80 GPa avec un facteur de 1.71. Cependant V_S varie de 0 jusqu'à la pression de transition de 35 GPa et change avec un facteur de 45% à la pression de 80 GPa. La transformation de la phase aragonite à la phase post-aragonite à 35 GPa est accompagnée par un facteur de discontinuité de 1.17.

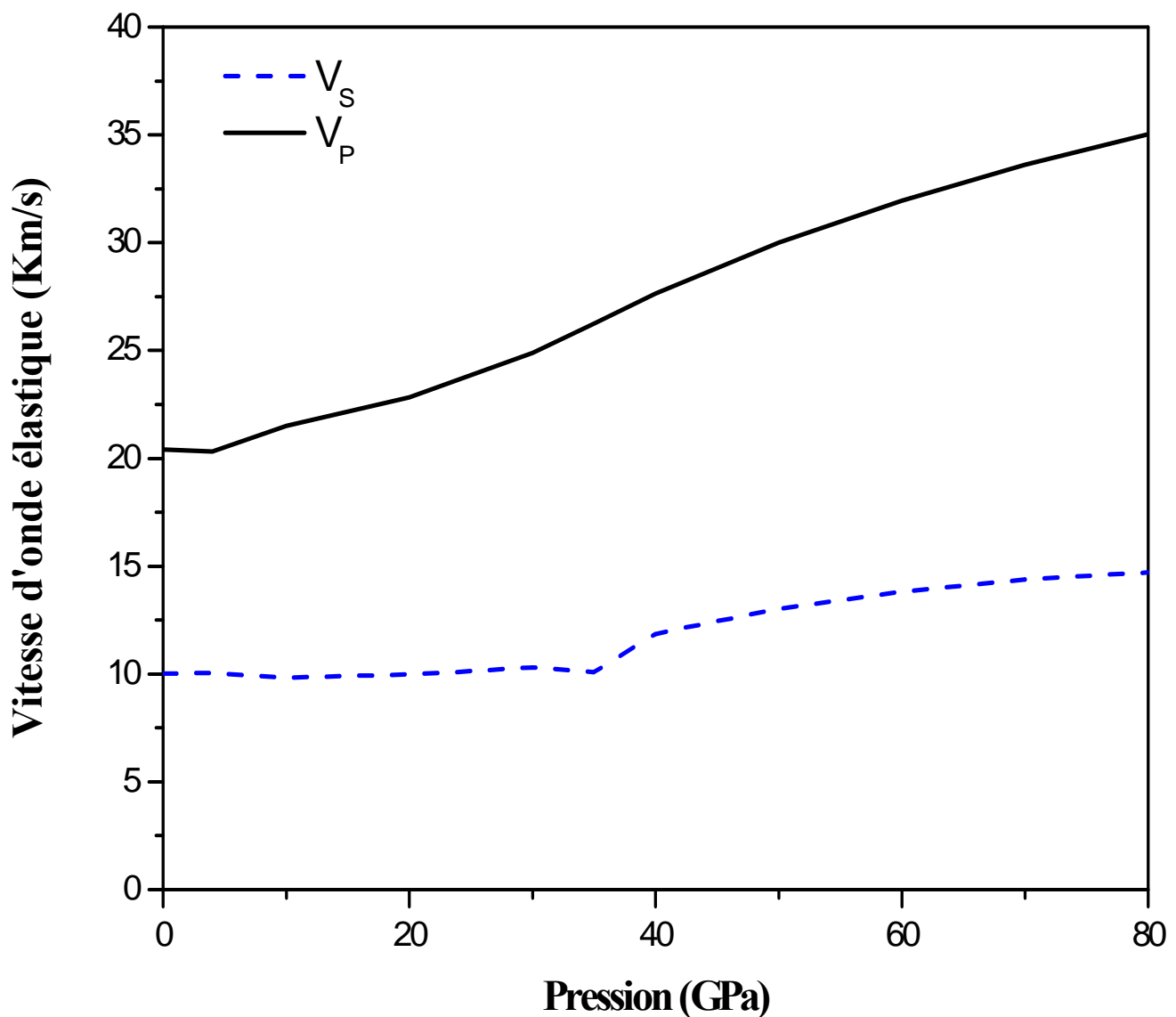


Figure 4: Variation des d'onde longitudinale (trait continu) et transversale (trait discontinu) en fonction de la pression. Le shift observé sur la courbe de V_S est signe d'une transition de phase structurale.

Afin d'évaluer la qualité du champ de force utilisé, nous illustrons dans la figure 5 les courbes de dispersion de phonon pour la calcite (R-3C) le long de la direction [001]. Dans les tableaux 4 et 5, nous présentons nos valeurs des fréquences des modes externes et internes de la calcite comparées aux données observées [21-22] ainsi qu'aux travaux théoriques précédents [9]. A partir de là nous confirmons que le modèle employé reproduit de façon très satisfaisante les modes internes et externes de la calcite.

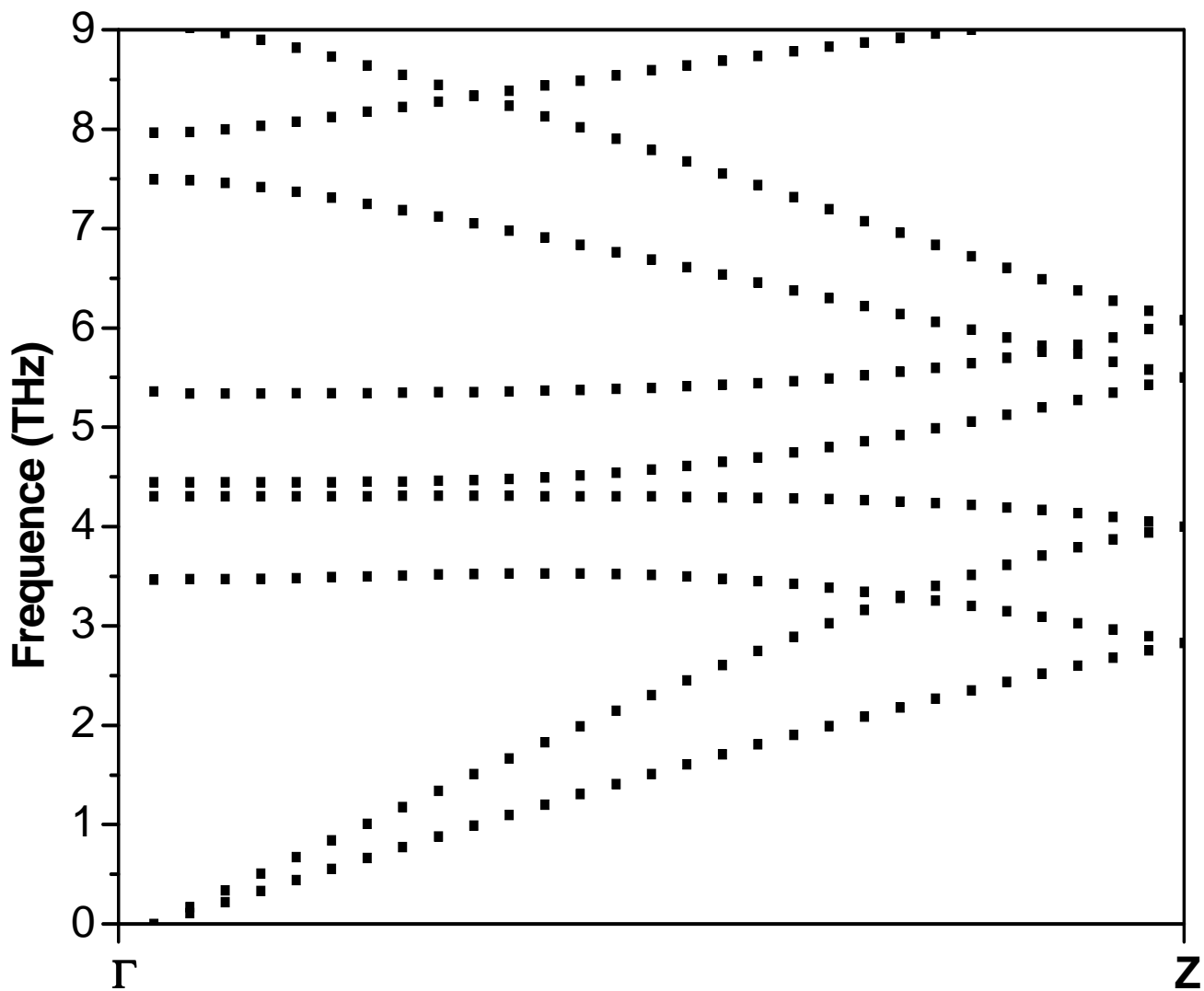


Figure 5: Courbe de dispersion des phonons pour la calcite le long de la direction [001].

Tableau 4: Fréquences calculées (en THz) pour les modes externes de la calcite comparées aux données observées.

Point Γ				Point Z			
Mode	Exp. [21]	Nos Résultats	D'autres calculs [9]	Mode	Exp. [21]	Nos Résultats	D'autres calculs [9]
Γ_3	2.9	3.4	3.9	$Z_{2/3}$	2.9	2.8	2.6
Γ_1	4.0	4.3	5.7	$Z1$	4.3	4.0	4.2
Γ_3	4.7	4.4	4.1	$Z_{2/3}$	5.3	5.5	5.2
Γ_2	5.2	5.3	5.8	$Z1$	5.6	6.07	6.1
Γ_3	6.6	7.4	6.6	$Z_{2/3}$	8.8	9.2	8.3
Γ_3	8.4	7.9	8.5				
Γ_3	9.1	9.0	8.5				
Γ_2	9.3	9.3	8.1				

Tableau 5 : Modes internes de la calcite (en THz).

	Mode	Observées*	nos résultats	d'autres cal.§
Modes d'élongation symétrique de C-O	v_1	32.6	32.8	30.7
Mode de torsion	v_2	26.4	26.6	26.9
Modes liaison	v_3	43.9	44.1	42.6
	v_4	21.4	18.6	21.0

* Données expérimentales de Farmer [22]

§ Valeurs théoriques de Dove et al. [9].

Pour la phase aragonite ($Pmcn$), les résultats sont présentés sur le tableau 6 dans lequel ils sont comparés aux données observées [23] et aux travaux théoriques [24-25]. Les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales utilisant les fréquences Raman et IR [23]. Dans la figure 6, nous traçons la densité d'états des phonons des phases calcite, aragonite et post-aragonite. En allant de la phase aragonite à post-aragonite, nous observons la présence d'autres nouveaux modes aux hautes fréquences pour la phase post-aragonite. A notre

connaissance, il n'y a pas de valeurs observées expérimentalement pour les modes de phonons pour la phase post-aragonite que nous aurions pu comparer avec nos résultats.

Tableau 6: Spectre vibrationnel (cm^{-1}) de la phase aragonite et de la phase post-aragonite.

Phase aragonite				Phase post-aragonite
Nos travaux	Exp.*	Cal. (1)§	Cal. (2)	Nos travaux
132	142	138	128	112
176	161	168	160	196
220	193	192	225	280
286	214	230	242	336
308	283	279	285	476
616	705	702	707	532
814	853	865	762	616
990	1085	1086	1073	672
1342	1462	1449	1504	812
				1232
				1568
				1736

* Valeurs expérimentales de Hellwege [23].

§ Valeurs théoriques de Pilati et al. [24].

|| Valeurs théoriques de Paverse et al. [25].

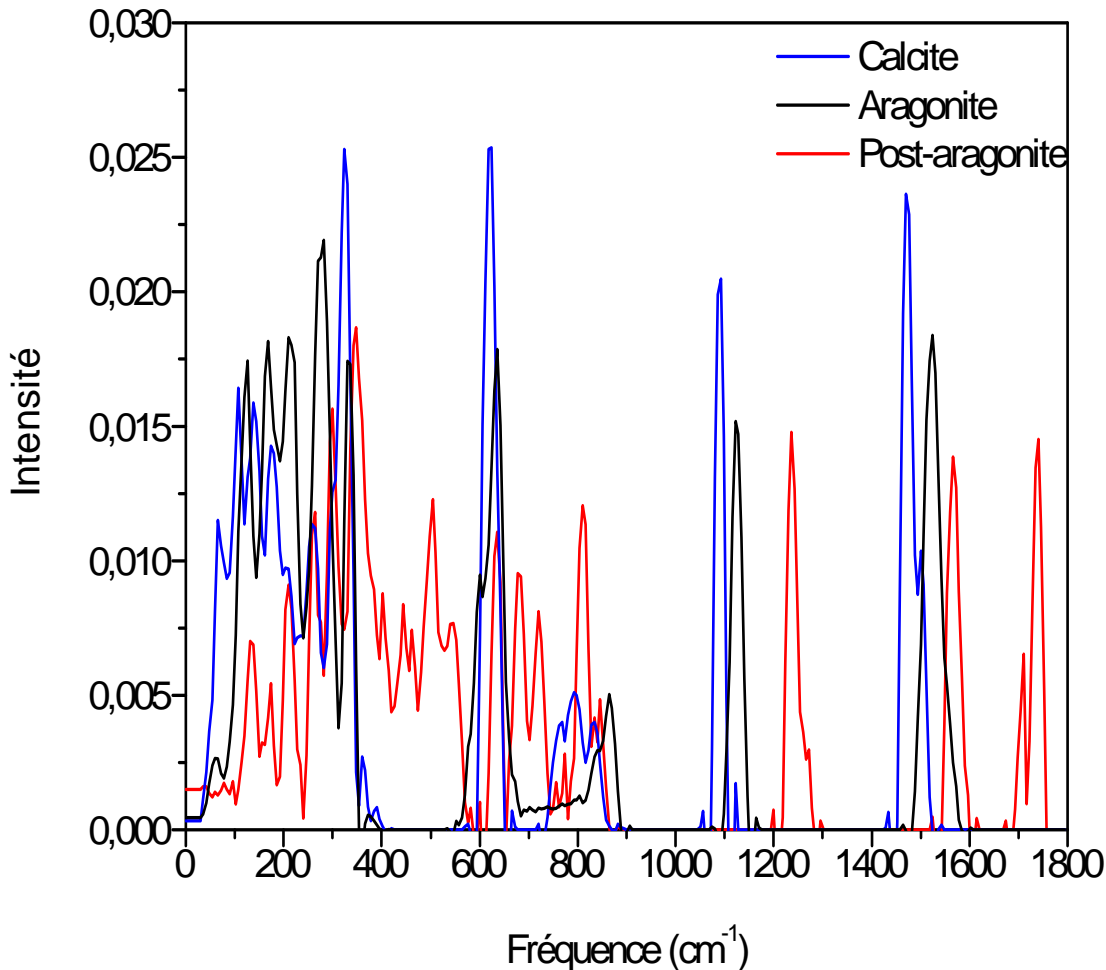


Figure 6: Densité d'états vibrationnels en fonction de la fréquence pour les phases calcite, aragonite et post-aragonite.

Pour le mécanisme de changement structural, nous traçons dans la figure 7 les courbes de dispersion de phonons de CaCO_3 dans la phase aragonite entre les points k de coordonnées $[0\ 0\ 1]$ et $[0\ -1/2\ -1/2]$ à une pression égale à 35 GPa. Le mécanisme responsable du changement de phase structural provient des modes mous induits sous pression, qui est manifeste à travers la courbe de dispersion des phonons. A partir de la même figure nous remarquons qu'une branche commence à décroître en fréquence au point k $(0, -0.29, -0.29)$. Le vecteur propre de cette branche consiste en une rotation du groupe CO_3 autour de l'axe z et un déplacement couplé de l'ion Ca^{2+} dans la direction x . La diminution de fréquence de la branche avec ce déplacement atomique montre une instabilité du réseau au point F. Ce mode est important pour la variation du comportement ordre-désordre lors de la transition de phase.

La figure 8 illustre la variation de la fréquence du mode mou avec la pression. Un point singulier apparaît à la pression $P=34$ GPa, ce qui traduit d'une façon différente et complémentaire la pression à laquelle CaCO_3 se transforme de la phase aragonite à la phase post-aragonite.

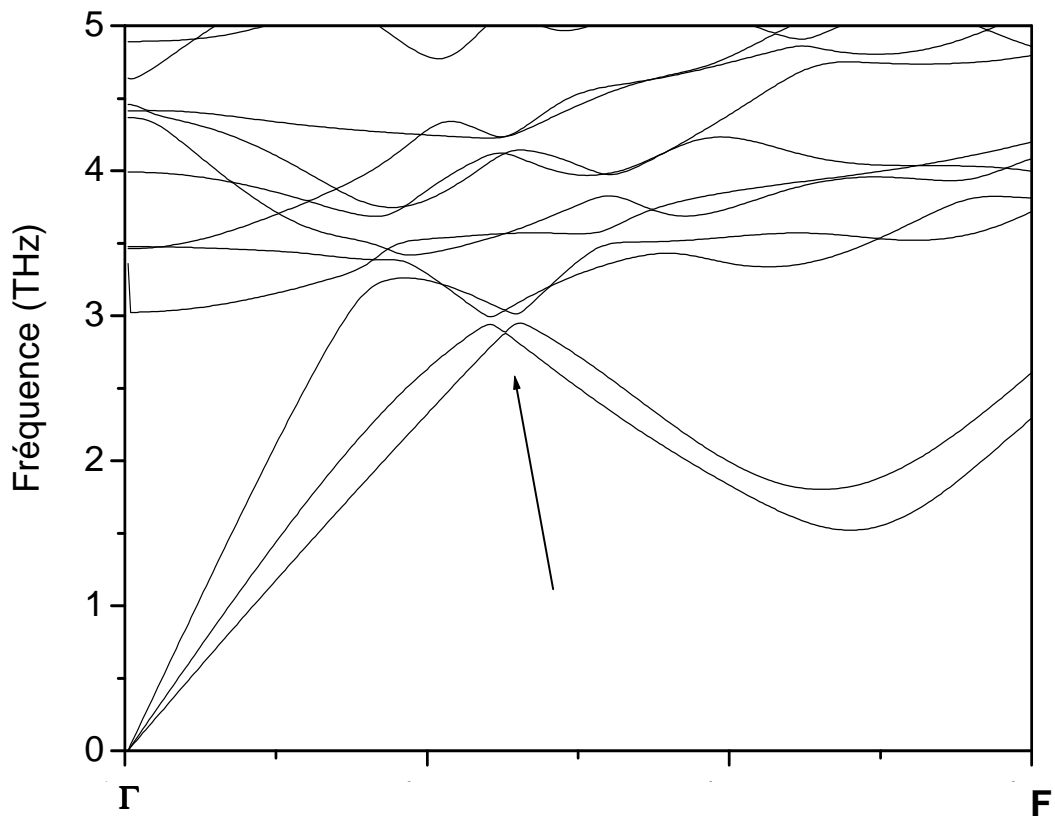


Figure 7: Fragilité des modes acoustiques transversaux du CaCO_3 de la phase aragonite dans la direction Γ -F. La flèche montre le mode mou.

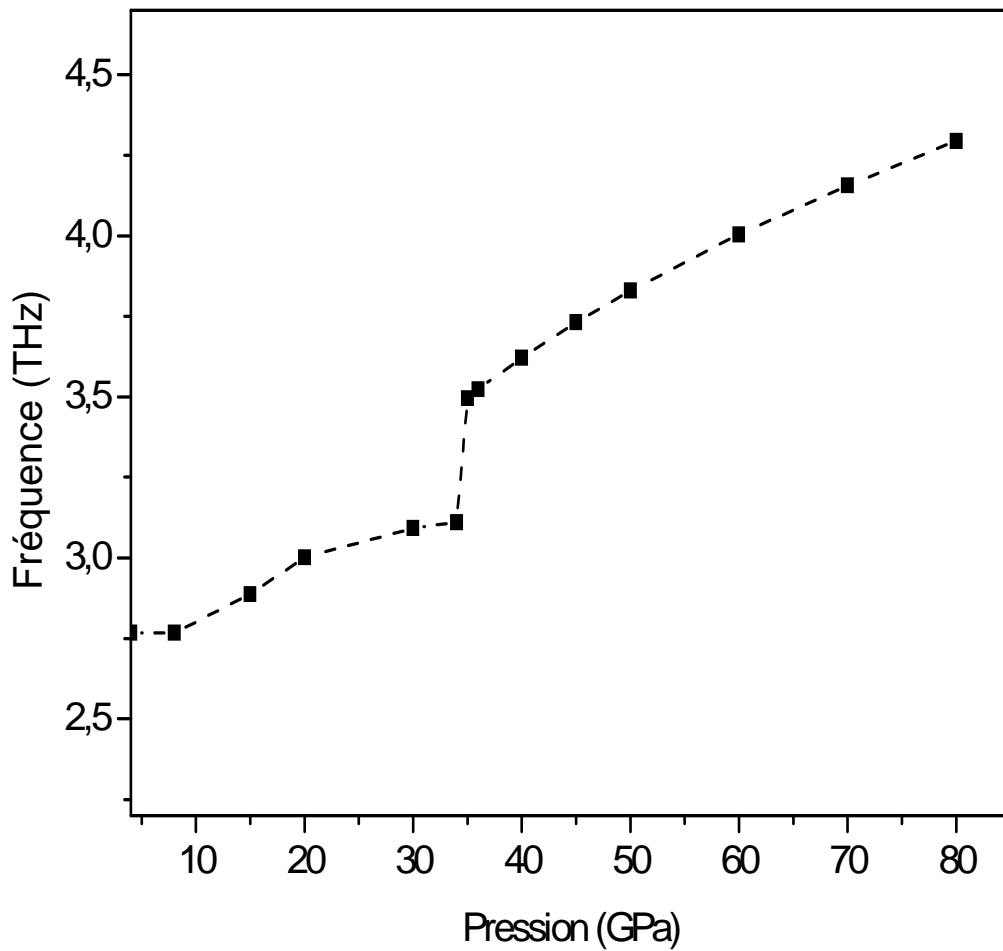


Figure 8: Fréquence du mode mou en fonction de la pression.

III. 3. SrCO₃

III. 3. 1. Description de la structure cristalline de SrCO₃

La strontianite est un minéral composé de carbonate naturel de strontium (SrCO₃). Elle se trouve dans la phase aragonite qui est un réseau cristallin orthorhombique, dont le groupe d'espace est Pmcn (figure 9). Les paramètres cristallographiques sont décrits dans le tableau 7.

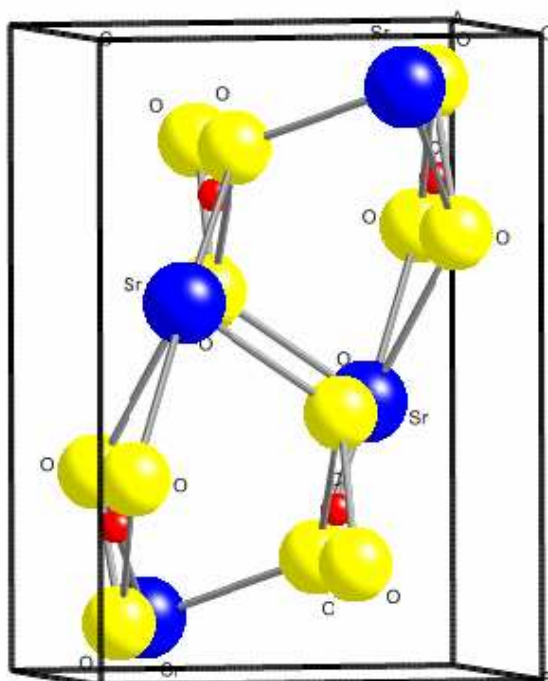


Figure 9. Structure de la maille conventionnelle du SrCO₃.

Tableau 7: Paramètres cristallographiques de la cellule de la Strontianite.

Paramètres	Valeur
a (Å)	5.1070
b (Å)	8.4140
c (Å)	6.0290
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90

Nous présentons dans le tableau 8, les coordonnées fractionnelles du réseau cristallin de la strontianite aux conditions normales de la température et de la pression.

Tableau 8: Coordonnées fractionnelles de la Strontianite.

Atome	x	y	z
Sr	0.25	0.585	0.259
C	0.25	0.238	0.414
O	0.25	0.077	0.404
O	0.473	0.319	0.413

La strontianite est une roche peu étudiée jusqu'à présent tant expérimentalement que théoriquement. Ceci a motivé le présent travail qui consiste à réaliser des expériences sur ordinateur en utilisant les méthodes de simulations afin de donner les informations concernant ses différentes propriétés structurales, mécaniques et vibrationnelles ainsi que son comportement sous l'effet de pression.

Comme pour le carbonate de calcium, nous avons utilisé, pour la strontianite, le champ de force de Rohl [13]. Cependant, il n'y a aucune information bibliographique pour les valeurs des paramètres empirique. A cet effet, nous avons procédé à un calcul d'ajustement de manière à minimiser la somme des carrés des différences entre les propriétés expérimentales et calculées. Ceci a été réalisé en utilisant la méthode de minimisation d'énergie qui permet en même temps de réaliser la relaxation de la structure étudiée. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 9. Les résultats ainsi obtenus constituent des données de base pour de futures études théoriques en la matière. En effet, les éléments indispensables à la conduite d'un travail théorique basé sur la dynamique moléculaire sont les détails de la structure cristallographique et les potentiels adéquats décrivant les différentes formes d'interactions dans le système.

Tableau 9: Paramètres prédictifs du potentiel pour le SrCO₃.

Atome	Charge	
	Noyau	coquille
Sr	+2.000	
C	+ 1.343539	
O	+ 1.018487	-2.133000

	A(eV)	P(Å)	C (eVÅ ⁶)
O _{noyau} -O _{noyau}	4030.3000	0.245497	0.0000000
O _{coquille} -O _{coquille}	64242.454	0.198913	21.843570
Sr _{noyau} -O _{coquille}	3085.9190	0.288564	0.0000000
C _{noyau} -Sr _{noyau}	0.19111054.E+10	0.120000	0.0000000
	D(eV)	$\alpha(\text{Å}^{-1})$	$r_0(\text{Å}^{-1})$
C _{noyau} -O _{noyau}	5.0000000	2.5228	1.19820
	k_2 (eVrad ⁻²)	θ_0 (°)	
O _{noyau} -C _{noyau} - O _{noyau}	1.7995	120.00	
	K	Φ (°)	
C _{noyau} -O _{noyau} - O _{noyau} - O _{noyau}	8.6892	360.00	

Afin de vérifier la validité des paramètres de potentiels trouvés, nous avons ensuite calculé quelques propriétés structurales que nous présentons dans le tableau 10. Un calcul d'erreur entre les valeurs expérimentales et nos résultats de simulation est également présenté.

Tableau 10:(a) Les coordonnées fractionnelles de la cellule relaxée de SrCO₃.

Atome	Coordonnées		
	x	y	z
Sr	0.25	0.584	0.257
C	0.25	0.240	0.430
O	0.25	0.091	0.421
O	0.4626236	0.315	0.429

(b) Paramètres du réseau cristallin de la roche SrCO₃.

Paramètres	Valeur	Nos résultats	Erreur
	expérimentale [16]		
Volume (Å³)	259.068	258.669	0.15
A (Å)	5.107	5.101	0.09
B (Å)	8.414	8.377	0.042
C (Å)	6.029	6.052	0.38
Alpha (degrés)	90.000	90.000	0
Beta (degrés)	90.000	90.000	0
Gamma (degrés)	90.000	90.000	0

Nous constatons que les valeurs des coordonnées atomiques ainsi que les paramètres du réseau a , b et c qui résultent après relaxation de la cellule sont obtenues avec une très faible erreur. Dans ce qui suit, nous allons procéder à un calcul des propriétés mécaniques de la strontianite dans la phase aragonite à $P = 0$ GPa et à 300 K.

III. 3. 2. Evaluation des quantités mécaniques à $P = 0$ GPa

A une pression $P = 0$ GPa, la phase aragonite est la phase stable de la strontianite. Par le biais de la méthode de dynamique moléculaire et en considérant un ensemble NPT, nous avons calculé le module de rigidité B , de cisaillement G , le module de Young, les vitesses élastiques V_S et V_P , ainsi que les constantes élastiques aux conditions normales de température et de pression. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 11. La seule valeur expérimentale disponible est celle du module de rigidité mesuré par Knittel [26] pour la phase aragonite du SrCO_3 . Nous constatons que notre valeur de B est obtenue avec une erreur de 10,27%. En ce qui concerne le volume obtenu V_0 , l'erreur est estimée à 0,2%.

Comme nous le constaterons plus loin (tableau 14) la strontianite possède une rigidité relativement faible comparée aux autres carbonates. Ceci indique la fragilité de cette roche et sa capacité à se transformer aisément sous l'effet d'une pression. En outre, les constantes d'élasticités obtenues montrent une valeur maximum pour C_{11} et une valeur minimum pour la constante C_{13} .

Tableau 11: Quantités mécaniques à $P = 0$ GPa.

Nos résultats		Mesure expérimentale [26]
B (GPa)	63.9547	58 GPa
G (GPa)	27.3387	
Module de Young (GPa)	106.25	
V_s (km/s)	8.49	
V_p (km/s)	16.27	
Volume (\AA^3)	129,334	129.07
C_{11} (GPa)	149.175	
C_{22} (GPa)	108.146	
C_{33} (GPa)	70,896	
C_{12} (GPa)	37.578	
C_{13} (GPa)	28.015	
C_{23} (GPa)	28.391	
C_{44} (GPa)	62.600	
C_{55} (GPa)	47.376	
C_{66} (GPa)	108.14	

III. 3.3. Comportement élastique de la Strontianite sous l'effet de la pression

Les études expérimentales d'Ono et al. [27] réalisées à de hautes pressions dans la cellule à enclume de diamant, avec la méthode de diffraction par rayons-X, ont révélé une transformation de phase nommée post-aragonite à des pressions supérieures à 10 GPa. Cette nouvelle phase, qui reste stable jusqu'à des pressions de 32 GPa, possède la symétrie orthorhombique, avec un paramètre de maille $a = 4.309 \text{ \AA}$, $b = 4.652 \text{ \AA}$ et $c = 5.043 \text{ \AA}$, un volume de la maille élémentaire $V = 101.10 \text{ \AA}^3$, à $P = 14.5 \text{ GPa}$. Le nombre de molécules dans cette phase est 2.

A partir de l'équation d'état de type Birch-Murnaghan nous obtenons un module de rigidité $K_0 = 101 (\pm 16 \text{ GPa})$. Afin de donner plus de détails sur cette nouvelle phase, nous avons mené des calculs utilisant la méthode de dynamique moléculaire basés sur le modèle de potentiel de Rohl [13]. Ainsi, on a soumis notre échantillon à des pressions allant de 0 à 30 GPa, et après équilibration du système, nous avons calculé le volume correspondant à la cellule relaxée. Les coordonnées fractionnelles de SrCO_3 dans cette nouvelle phase sont données dans le tableau 12.

Tableau 12: Coordonnés fractionnels de la phase post-aragonite relaxée.

	Coordonnées		
Atome	x	Y	Z
Sr	0.00	0.50	0.610
C	0.00	0.00	0.996
O	0.00	0.00	0.712
O	0.00	0.207021	0.141

Dans la figure 10, nous avons tracé la variation du volume en fonction de la pression ($V/V_0 = f(P)$) pour les deux phases (aragonite et post-aragonite) afin d'extraire la valeur de la pression de transition. D'après la courbe, on remarque que nos résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales [12]. Un changement abrupt apparaît au cours de la variation du volume en fonction de la pression indiquant une transformation de phase du premier ordre. La valeur correspondant est de 10.35 GPa avec un changement relatif de 1% du volume.

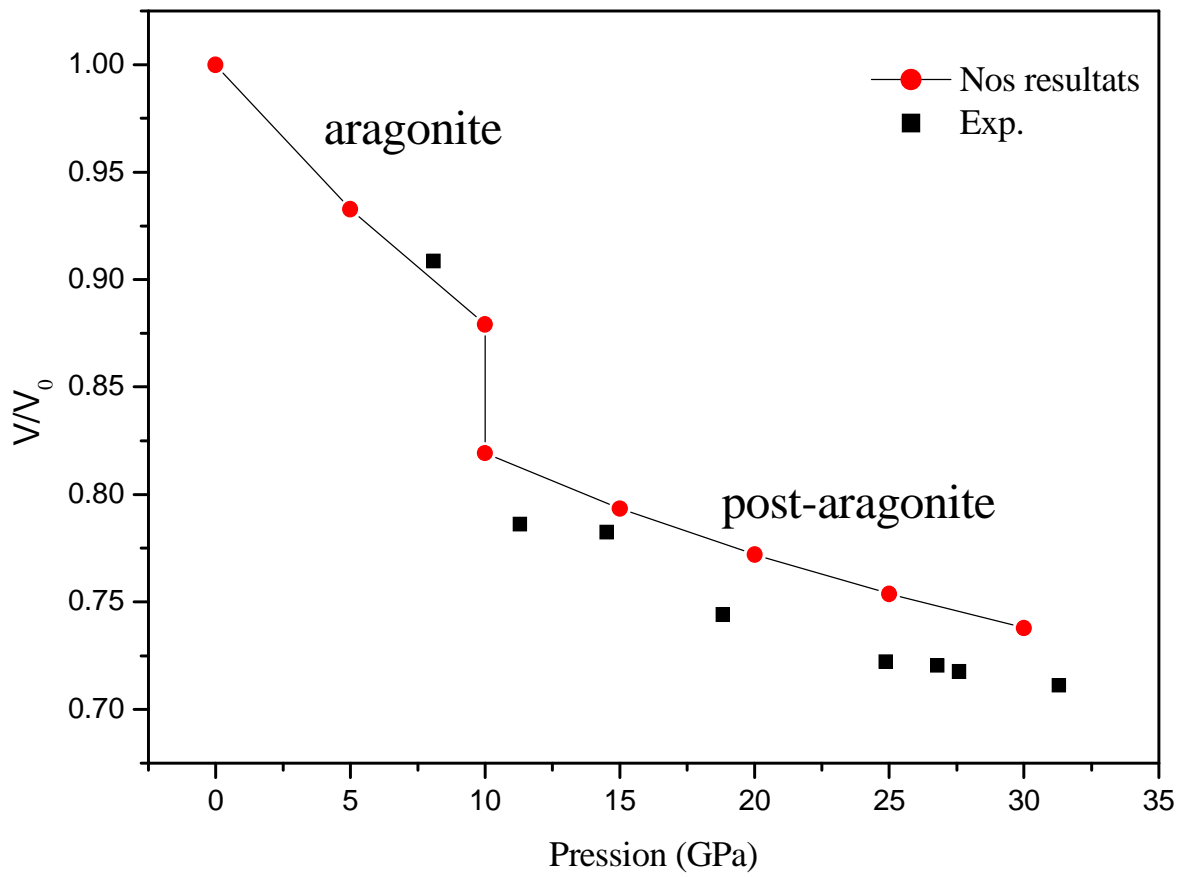


Figure 10 : Variation de V/V_0 en fonction de la pression dans les deux phases aragonite et post-aragonite. La ligne verticale indique le changement de phase structural.

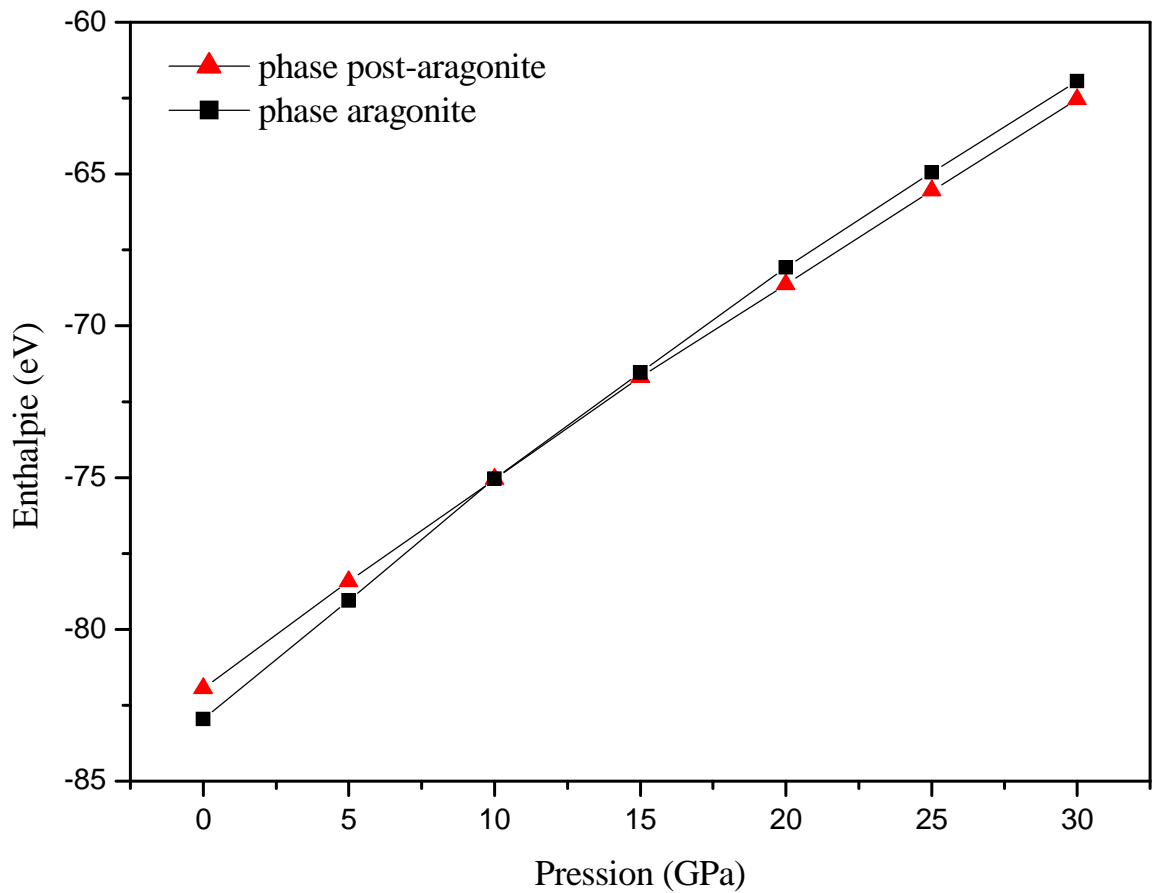


Figure 11: Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les phases aragonite et post-aragonite. Le point de croisement traduit le changement de phase.

Dans la figure 11, nous avons tracé la variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les phases aragonites et post-aragonite. A partir de cette courbe nous avons relevé la valeur de transition de phase qui est de 10.73 GPa. Nous remarquons également que cette nouvelle phase est stable pour des pressions $P > 10.73$ GPa.

L'effet de la pression sur les paramètres du réseau a, b, et c de la phase post-aragonite est présenté dans la figure 12 en comparaison avec les mesures expérimentales d'Ono [12]. Aucune anisotropie de la compressibilité axes n'est observée. Nos résultats sont également en bon accord avec l'expérience, ce qui prouve la transférabilité de notre modèle de potentiel et la validité des paramètres utilisés.

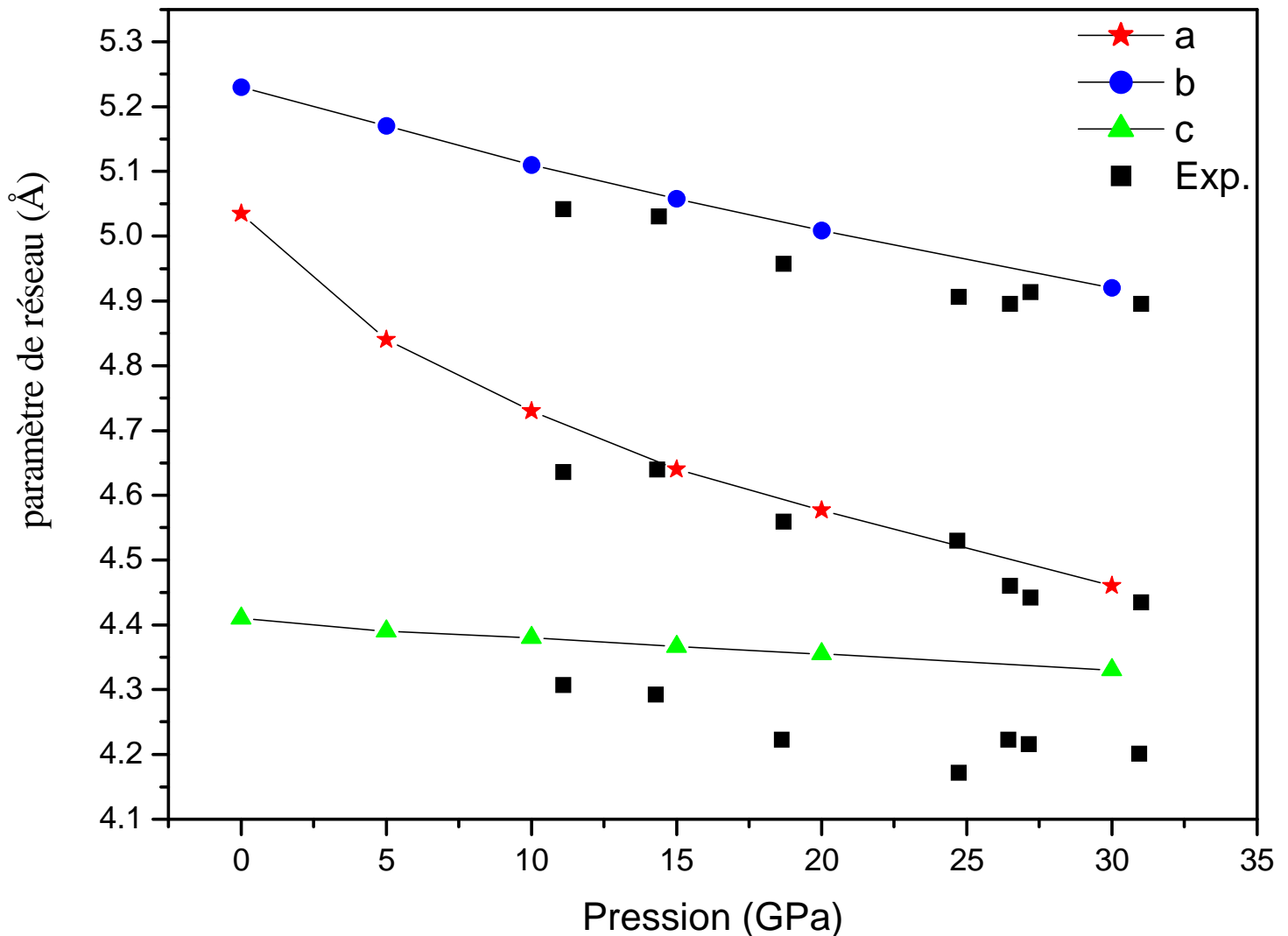


Figure 12 : Variation du paramètre de réseau de la phase post-aragonite avec la pression.

Nous avons ensuite procédé à un calcul du spectre de diffraction par RX pour la phase aragonite et post-aragonite. Les résultats obtenus sont présents dans la figure 13 comparées à la courbe expérimentale réalisée pour une longueur d'onde $\lambda = 0.42 \text{ \AA}$, à $T = 300 \text{ K}$ et à des pressions entre 0 GPa et 31 GPa. Le calcul des positions de la phase post-aragonite sont en bon accord avec les mesures expérimentales [12].

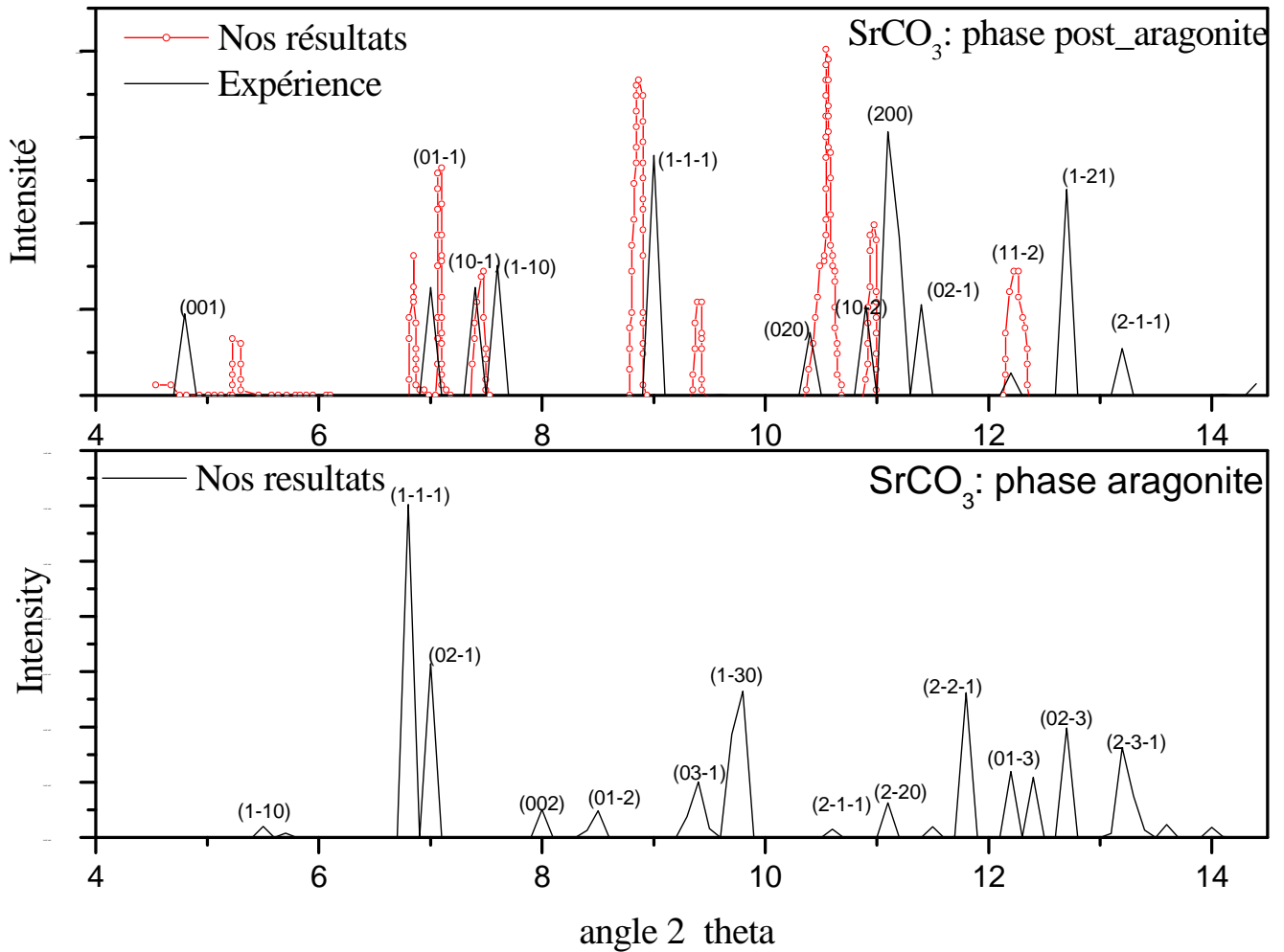


Figure 13 : Spectre de diffraction par RX des deux phases comparées à l'expérience.

On présente dans le tableau 13 une comparaison des phases post-aragonite des carbonates (MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 et BaCO_3) [27-29]. Excepté le MgCO_3 , la plus part des carbonates subissent une transition de phase vers celle de la post-aragonite à de hautes pressions. Il est également connu que les matériaux ayant un faible nombre atomique Z ont des plus hautes pressions de transitions.

Tableau 13 : Comparaison des pressions de transition des phases type-aragonite et post-aragonite dans les carbonates.

	Pression (GPa)	Structure cristalline
MgCO_3	Pas d'observation	
CaCO_3	40 ^a ou 50 ^b	Orthorhombique ou trigonale ^b
SrCO_3	10	Orthorhombique ^c
BaCO_3	7	Trigonale ^d

^a[27] ; ^b[28]; ^c[12] ; ^d[29].

Nous présentons dans le tableau 14 les valeurs du module de rigidité et le volume pour plusieurs carbonates et de classes différentes.

Après avoir examiné la nouvelle phase post-aragonite trouvée expérimentalement et vérifié la transférabilité du champ de force utilisé, nous nous sommes intéressés dans cette partie au comportement élastique de la strontianite dans un environnement de pression différent de l'ambient. Ainsi, nous avons porté notre système à des pressions entre 0 et 30 GPa et à une température $T = 300$ K. Après avoir relaxé l'échantillon dans un ensemble NPT, nous avons collecté les résultats présentés ci-après.

La variation du module de rigidité B et de celui de cisaillement G des deux phases considérées est représentée dans la figure 14. On peut constater que B de la phase post-aragonite est considérablement plus grand que celui de la phase aragonite notamment pour des pressions entre 10 et 30 GPa. Notons qu'à une pression $p = 10$ GPa la courbe présente un minimum qui correspond à la valeur de pression de transition des deux phases. Contrairement à cela, les deux phases possèdent un G similaire pour $p = 0$ à 30 GPa. Nous remarquons également qu'à la pression de transition ($p = 10$ GPa) les deux courbes présentent un point de

discontinuité pour lequel les valeurs de G pour les deux phases sont assez proches (25.08 GPa pour la phase aragonite et 28.26 GPa pour la phase post-aragonite).

Ce résultat est particulièrement intéressant du fait qu'on peut connaître un changement structural dans une roche et s'avoir à quelle pression se fait la transition de phase seulement à partir d'une variation dans le comportement élastique d'un système.

Tableau 14: Comparaison du module de rigidité de la strontianite avec celui d'autres carbonates.

	K_0 (GPa)	Volume V_0 (\AA^3)	Méthode	Références
SrCO ₃ aragonite	63,954	129.334	Nos résultats	
SrCO ₃ aragonite	58	129.535	Diffraction RX	Knittle [26]
SrCO ₃ post- aragonite	93.191	50.54	Nos résultats	
SrCO ₃ post-aragonite	101	111.9	Diffraction RX	Ono et al. [12]
BaCO ₃ post-aragonite	84	129.0	Diffraction RX	Ono et al. [30]
BaCO ₃ (Witherite)	47,24	79.83	Calcul DFT	Ono et al. [30]
BaCO ₃ post-aragonite	60.66	69.24	calcul DFT	Ono et al. [30]
CaCO ₃ aragonite	69.4	226.11	Nos résultats	Cette étude
CaCO ₃ Post-aragonite	78.6	104.80	Nos résultats	Cette étude
CaCO ₃ post-aragonite	127	98.3	Diffraction RX	Ono et al. [27]
CaCO ₃ aragonite	65.4	101.8	Code USPEX	Oganov et al. [17]
MnCO ₃ post aragonite	126	50.9		
MgCO ₃ (120 GPa) Post-magnésite	77.64	182.64	Code USPEX	Oganov et al. [17]

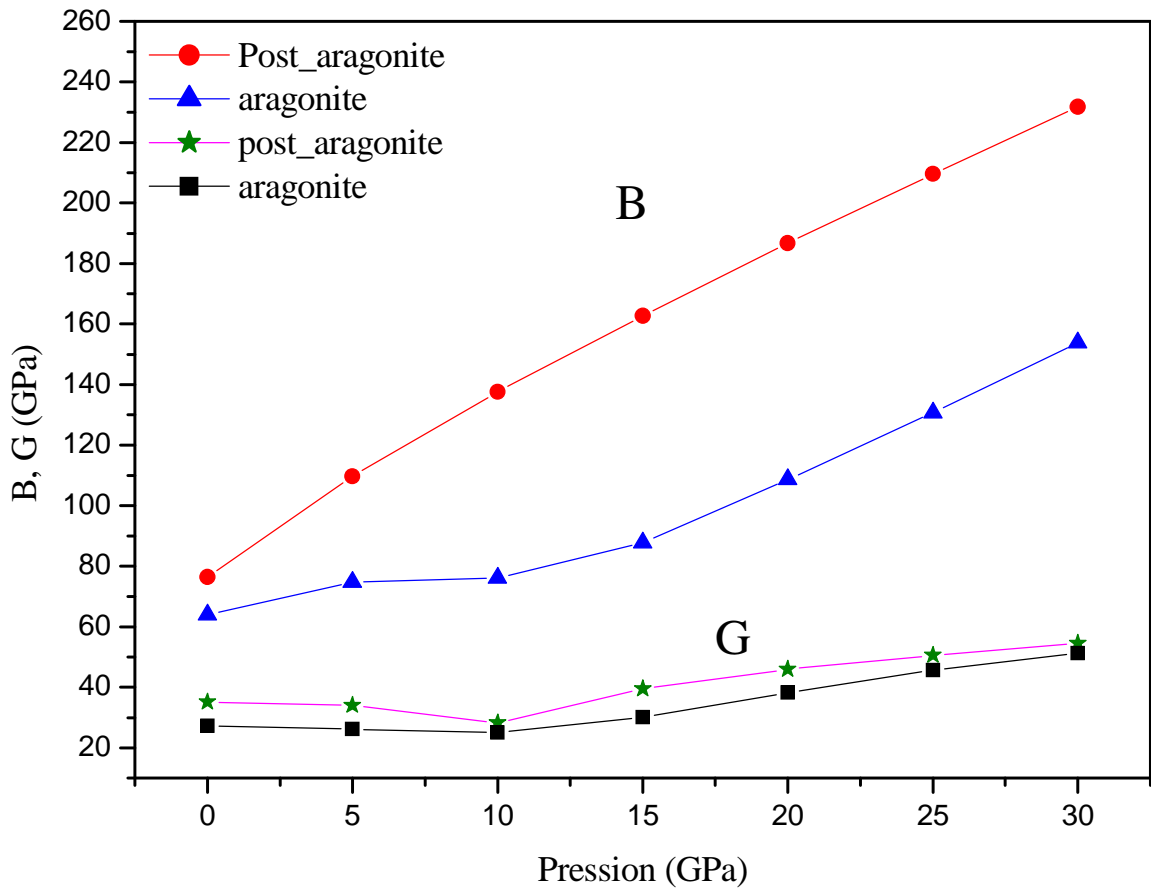


Figure 14 : Variation de B et G dans les deux phases en fonction de la pression.

Les vitesses d'onde élastiques longitudinales et transversales V_P et V_S sont représentées dans la figure 15. On remarque, d'abord, que les vitesses d'onde V_S sont similaires pour les deux phases et que leurs variations possèdent un point minimum à $p = 10$ GPa, qui est le point correspondant à la transition de phase structurale de la phase aragonite à la phase post-aragonite. Le même comportement est présent pour la vitesse V_P de la phase aragonite. D'un autre côté, on remarque pour la vitesse d'onde V_P que l'écart entre les deux phases est petit pour une pression de 0-10 GPa alors qu'à partir de 10 GPa, cet écart s'élargit et reste constant. En comparant cette figure avec la précédente, on remarque clairement que le comportement de V_S et V_P est similaire à celui de B et G. Ainsi, les transitions de phases d'une roche sont fortement liées aux instabilités structurales et peuvent donc induire des changements dans le comportement élastique.

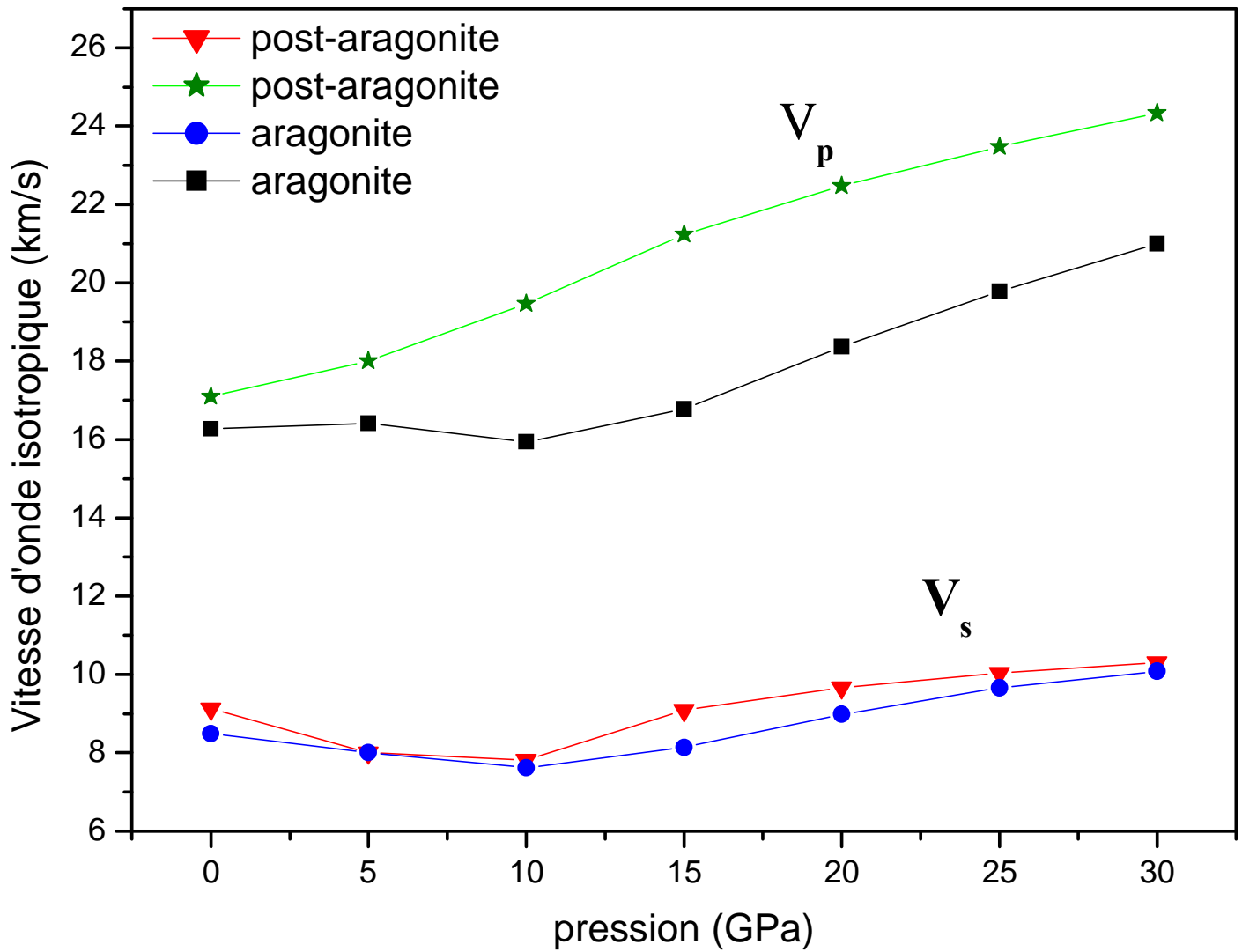
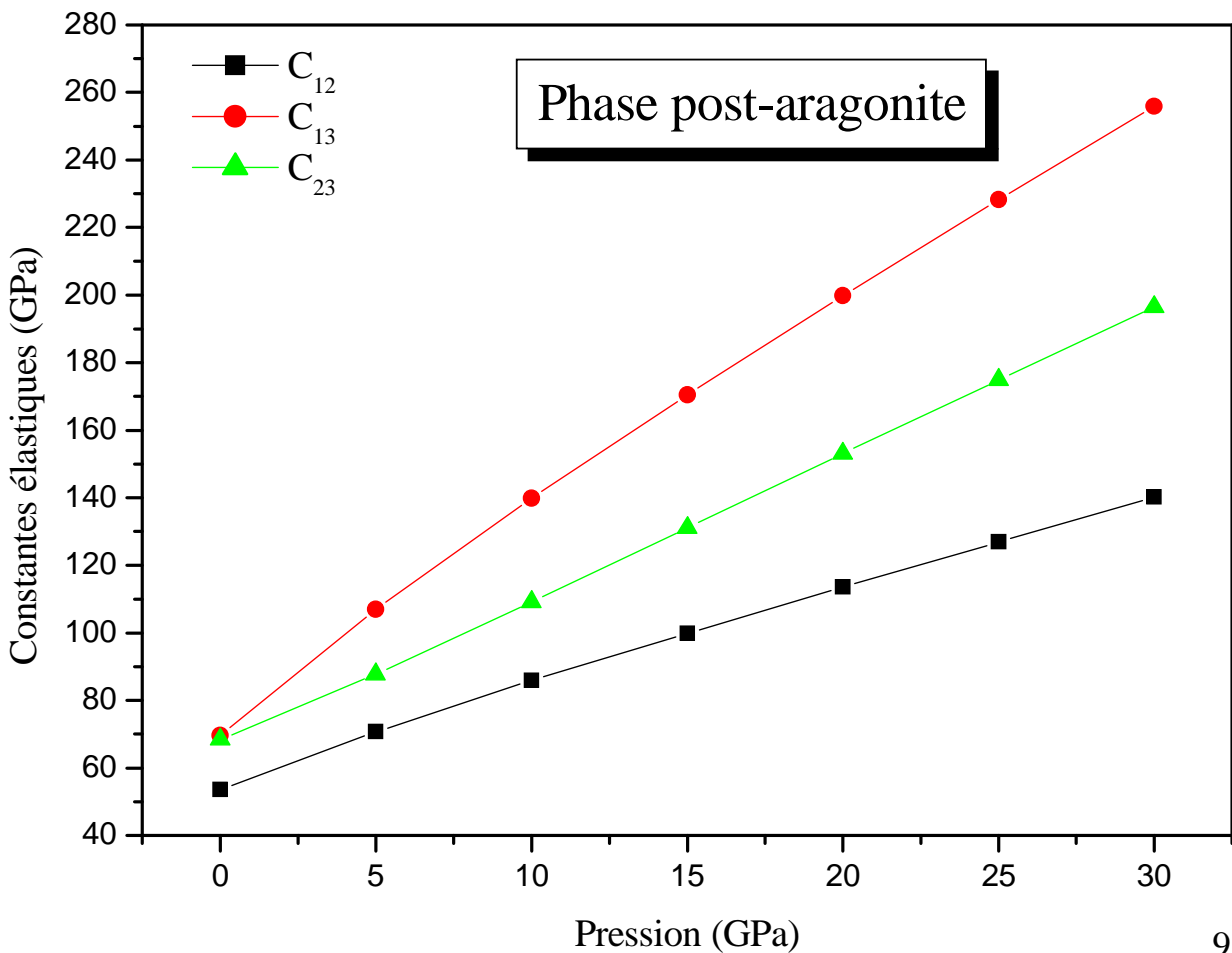
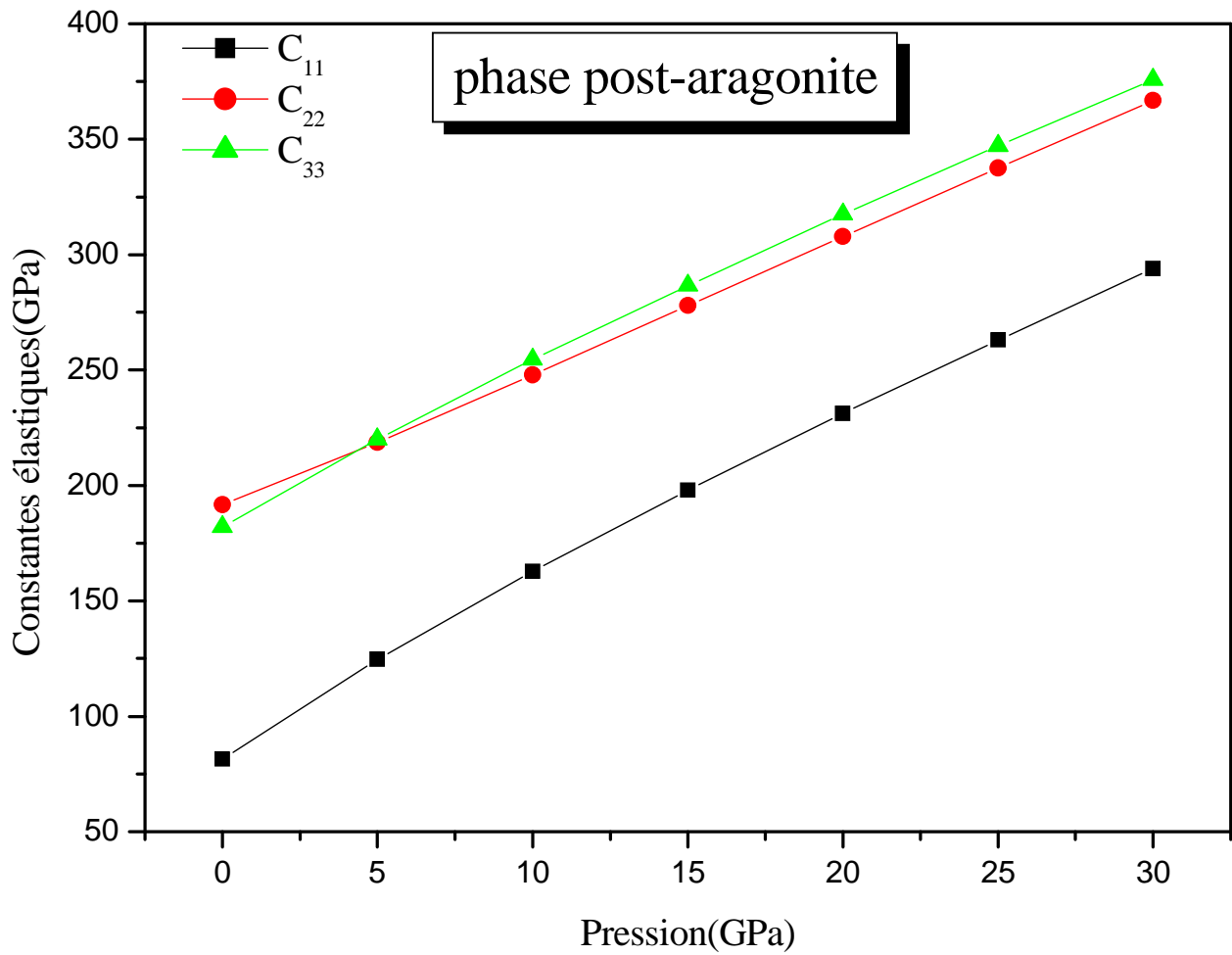


Figure 15 : Variation de V_s et V_p dans les deux phases aragonite et post-aragonite en fonction de la pression.



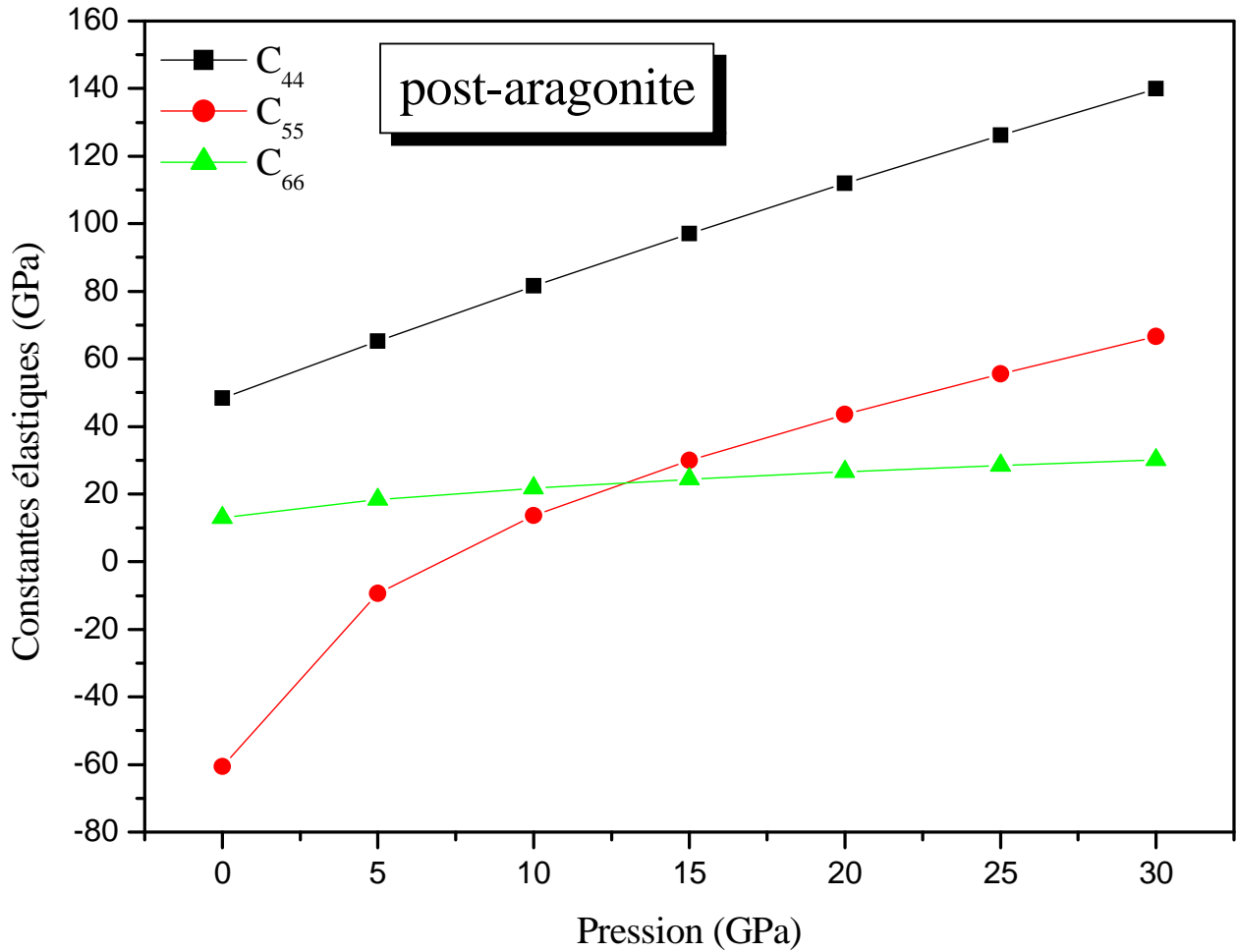


Figure 16 : Variation des constantes d'élasticité dans la phase post-aragonite en fonction de la pression.

Les constantes d'élasticité de la phase post-aragonite sont tracées dans la figure 16 et présentées dans le tableau 15 à deux pressions distinctes (10 GPa et 30 GPa). Nous remarquons que C_{11} est plus petit que C_{22} et C_{33} , ce qui montre que cette structure est plus compressible dans la direction perpendiculaire aux couches (couches parallèles au plan (100)). D'autre part, C_{44} est considérablement plus grand que C_{55} et C_{66} , ce qui traduit la résistance le long de la direction [001].

Tableau 15: Constantes élastiques de la phase post-aragonite à $P = 10$ GPa et 30 GPa.

Pressure	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
10 GPa	162.81	247.94	254.50	85.91	139.85	109.14	81.59	13.61	21.79
30 GPa	293.80	366.79	375.81	140.19	255.88	196.47	139.92	66.63	30.13

La variation du module de Young de la phase post-aragonite est présentée dans la figure 17. La variation prédite suit l'équation suivante:

$$E = 151.91632 + 4.3857 * P - 0.02168 * P^2 \quad (25)$$

Cette courbe suit une loi plutôt linéaire et nous renseigne ainsi sur les valeurs du module de Young pour chaque pression dans la phase post-aragonite. Ceci est un renseignement supplémentaire pour l'obtention de cette valeur qui est parfois non accessible aux expérimentateurs.

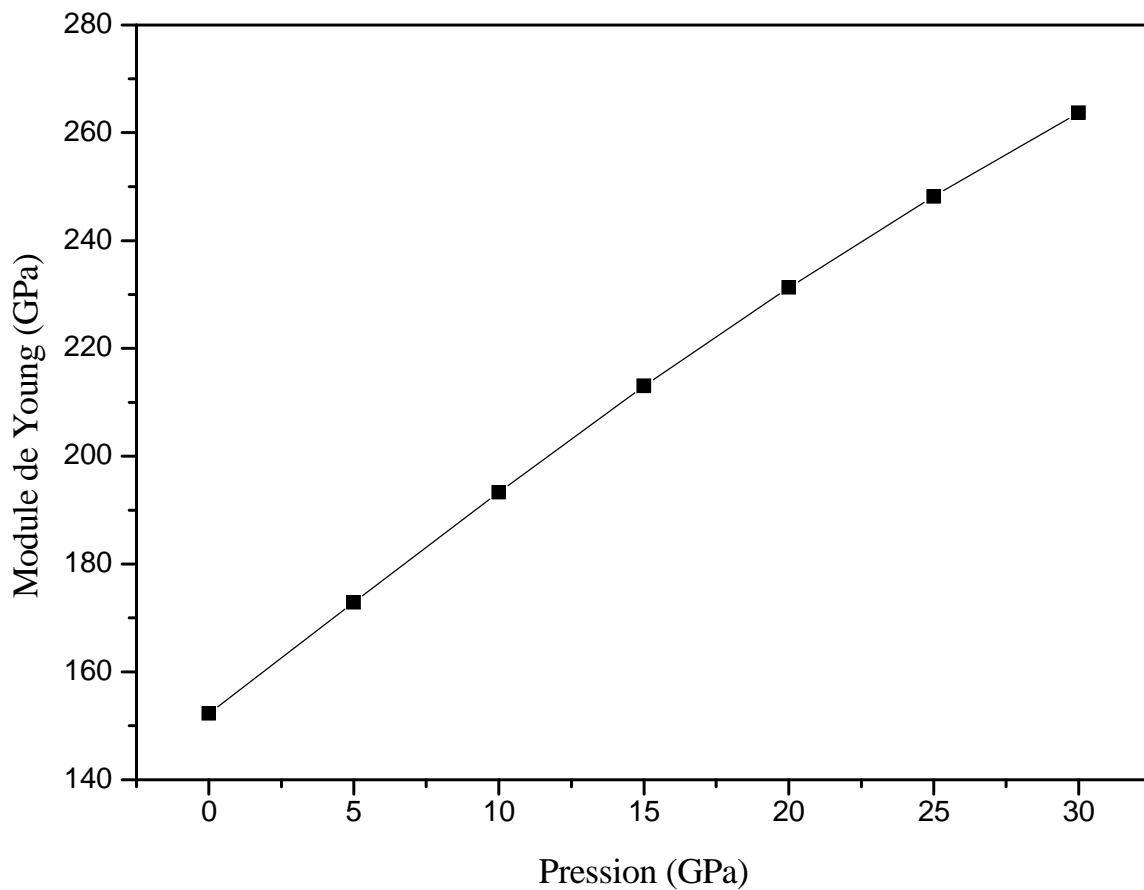


Figure 17: Variation du module de Young en fonction de la pression.

Références

- [1] A. J. Skinner, J. P. LaFemina, H. J. F. Jansen, *American Mineralogist*, 79, 205-214, (1994).
- [2] S. A. Markgraf and R. J. Reeder, *American Mineralogist*, 70, 590-600, (1985).
- [3] S. C. Parker, N. Tit and J. O. Glailoye, and G.W. Watson, *Physical Sciences and engineering* 334, 37-48 (1993).
- [4] T. D. Archer, S.E.A. Birse, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, J.D. Gale and R. T. Cygan, *Physics and chemistry of minerals* 30:77, 416-424, Springer, 2003.
- [5] S. Arapan, J. Souza de Almeida and R. Ahuja, *Physical Review Letters*, 98, 268501-268504 (2007).
- [6] S. A. Markgraf and R. J. Reeder, *American Mineralogist*, 70, 590-600, (1985).
- [7] A. Paverse, M.Catti, G.D. Price and R. A. Jackson. *Phys. Chem. Miner.*, 19, 80-87 (1992).
- [8] M.T. Dove, *American Mineralogist*. 74, 774-779, (1989).
- [9] M. T. Dove, B. Winkler, M. Leslie, M. J. Harris, and E.K.H. Salje. *Am. Miner.* 77, 244-250 (1992).
- [10] G. Fiquet, F. Guyot, B. Kunz, J. Matas, D. Andrault and M. Hanfland, *American Mineralogist*, 87, 1261-1265 (2002).
- [11] C.C. Lin, L. G. Liu, *Physics and Chemistry of minerals*, 34, 215-221 (2007).
- [12] S. Ono, M. Shirasaka, T. Kikegawa, Y. Ohishi., *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 8-12, (2005).
- [13] A. L Rohl, K. Wright and J. D. Gale. *Am. Miner.*, 88, 921-925 (2003).
- [14] D. K. Fislser, J. D. Gale and R. T. Cygan, *Am. Miner*, 85, 217-224 (2000).
- [15] J.F. Nye. *Phys. Prop. Crys.*. Oxford University Press, (1957).
- [16] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. *Mod. Phys.*, 73, 515-562 (2001).
- [17] A. R. Oganov, C. W, Glass and S. Ono. *Eart. Plan. Sci. Lett.*, 241, 95-103 (2006).
- [18] R.F.S. Hearmon, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 409-440 (1946).
- [19] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi and J. Tsuchiya, *Am. Miner.*, 90, 667-671 (2005).
- [20] W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, *An introduction to the rock forming minerals*.
- [21] E. R. Cowley and A.K. Pant. *Lattice dynamics of calcite. Phys. Rev. B*, 8, 4795-4800 (1973).
- [22] V. C. Farmer, *Min. Soc.*, London (1974).

- [23] K.H Hellwege, W. Lesch, M. Plihal and G. Schaack. *Z. Physik*, 232, 61-86 (1970).
- [24] T. Pilati, F. Demartin, C.M, Gramaccioli, *Acta Cryst. B*, 54, 515-523 (1998).
- [25] Mineralogy data.
- [26] E. Knittle, Static compression measurements of equations of state, in *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, T.J. Ahrens, Ed., American Geophysical Union Press, pp. 98-143, 1995.
- [27] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi, J. Tsuchiya, *Am. Mineral.*, 90, 4, 667-671, 2005.
- [28] J. Santillán, Q. Williams, *Am. Mineral.* 89, 348 (2004)
- [29] C.M. Holl, J. R. Smyth, H. M. S. Laustsen, S. D. Jacobsen, R. T. Downs, *Phys Chem Minerals* 27, 467 (2000).
- [30] S. Ono, *Phys. Chem. Minerals* 34, 215 (2007).

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons entrepris une étude théorique de type dynamique moléculaire basée sur un potentiel classique afin d'étudier, sous l'effet de pression, le comportement élastique et vibrationnel de deux roches appartenant à la même famille des carbonates (le CaCO_3 , et le SrCO_3). L'étude a été d'abord menée à $P = 0$ GPa dans le but de calculer les différentes quantités mécaniques incluant les constantes d'élasticité, le module de Young, le coefficient de Poisson, le module de rigidité ainsi que les vitesses d'onde élastique longitudinale et transversale. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques pour le cas du CaCO_3 et constituent une prédiction pour le cas de SrCO_3 .

Nos résultats sur l'effet de la pression pour le CaCO_3 montrent que le module de rigidité de celui-ci augmente de 13% lorsqu'il passe de la phase aragonite vers la phase post-aragonite. Le spectre de la diffraction par rayon X que nous avons obtenu montre relativement une bonne similarité avec l'expérimental à 36 GPa. Nos résultats sur la variation de l'enthalpie en fonction de la pression montre la stabilité de la nouvelle phase post-aragonite pour des pressions au-delà de la pression de transition qui est estimée par nos calculs à 35.2 GPa. Par ailleurs, la variation des vitesses d'onde élastique longitudinale, V_p , a subi une augmentation rapide entre 0 et 80 GPa avec un facteur de 1.71. Quant à la vitesse d'onde transversale V_s , elle a révélé un changement avec un facteur de 45% à la pression de 80 GPa. La transformation de la phase aragonite à la phase post-aragonite à $P = 35$ GPa a été également observée dans la variation de V_s avec la pression. Un des résultats marquants à souligner concerne le comportement vibrationnel de la roche CaCO_3 lorsqu'elle est dans la phase post-aragonite. Nos résultats ont montré que le mécanisme responsable du changement de phase structural provient des modes mous, apparaissant au point k (0, -0.29, -0.29). Le vecteur propre de cette branche consiste en une rotation du groupe CO_3 autour de l'axe z et un déplacement couplé de l'ion Ca^{2+} dans la direction x . La diminution de fréquence de la branche avec ce déplacement atomique montre une instabilité du réseau au point F. A partir de la variation de la fréquence du mode mou avec la pression, un point singulier apparaît à la pression $P = 34$ GPa, ce qui traduit d'une façon différente et complémentaire la pression à laquelle CaCO_3 se transforme de la phase aragonite à la phase post-aragonite.

Pour ce qui est de la strontianite, nous avons d'abord procédé à un calcul d'ajustement des paramètres de potentiel dont la validité a été testée le long des calculs entrepris. Les résultats ainsi obtenus constituent des données de base pour de futures études théoriques en la matière. D'autre part, nos calculs de simulation ont montré que la strontianite possède une rigidité

relativement faible comparée aux autres carbonates. Ceci indique la fragilité de cette roche et sa capacité à se transformer aisément sous l'effet d'une pression. Le calcul de la variation de l'enthalpie a révélé que la strontianite subit une transformation structurale à $P = 10.73$ GPa et présente une stabilité dans la nouvelle phase post-aragonite pour des pressions supérieures à la pression de transition.

La variation du module de cisaillement G en fonction de la pression a montré un résultat particulièrement intéressant concernant le changement structural de la strontianite qui a pu être détecté à $P = 10$ GPa. Un comportement similaire est apparu dans le cas de la variation de V_s et V_p en fonction de la pression. En effet, la vitesse d'onde V_s est similaire pour les deux phases et leurs variations montrent un minimum à $p = 10$ GPa qui reflète la transition de phase structurale de la phase aragonite à la phase post-aragonite. Nous pourrions ainsi déduire que les transitions de phases d'une roche sont fortement liées aux instabilités structurales et peuvent donc induire des changements dans le comportement élastique.

Enfin les résultats des constantes d'élasticité obtenus pour la nouvelle phase ont montré que le C_{11} est plus faible que C_{22} et C_{33} , ce qui montre que cette structure est plus compressible dans la direction perpendiculaire aux couches (couches parallèles au plan (100)). D'autre part, C_{44} est considérablement plus grand que C_{55} et C_{66} , ce qui traduit une résistance le long de la direction [001].