

Université de Lille1 Sciences et Technologies

Laboratoire de Génie Civil et de Géo-Environnement (EA 4515)

Année: 2010-2011

N°

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Discipline: Génie Civil

Présentée et soutenue publiquement par

Aaeid Ayoub

le 8 Novembre 2010

Etudes *ab initio* et dynamique moléculaire des propriétés
structurales et thermodynamiques de la calcite et la witherite
sous hautes pressions

JURY

M. Rajeev AHUJA, Professeur, Université d'UPPSALA (Suède)	Rapporteur
M. Mohamed FERHAT, Professeur, USTO, Oran (Algérie)	Rapporteur
M. Erick CARLIER, Professeur, Polytech'Lille-ULST	Examineur
M. Jean-Claude ROBINET, Professeur, INSA de Rennes	Examineur
M. Isam SHAHROUR, Professeur, Polytech'Lille-ULST	Examineur
M. Ali ZAOUI, Professeur, Polytech'Lille-ULST	Directeur de Thèse

A la mémoire de mon père

A ma mère, à ma femme,

A mes enfants,

A toute ma famille et tous mes amis...

Remerciements

J'ai réalisé cette thèse au sein du Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE) à Lille où je tiens à remercier toute l'équipe, pour leur accueil chaleureux.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Ali Zaoui, qui m'a accueillie au sein de son équipe, qui m'a soutenu et supporté au cours de l'élaboration de ma thèse, et il a toujours été présent dans les moments difficiles. Je le remercie de m'avoir donné l'envie de développer dans ce monde passionnant qu'est la recherche. Je le remercie également pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées tout au long de ma formation doctorale.

Je remercie Monsieur AHUJA Rajeef et Monsieur FARHAT Mohamed pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie l'ensemble de mon jury de thèse, J.C. Robinet, E.Carlier.

Je Remercie particulièrement notre président de laboratoire Monsieur Issam SHAHROUR, qui m'a aidé moralement, scientifiquement et humainement pendant tout mon parcours.

Je remercie l'ensemble des Docteurs et thésards du laboratoire LGCgE et plus particulièrement : I.Benazouz, A.Barghout, Y. Zheng, Wii, ... pour les bons moments passés ensemble.

Tous le personnel de Polytech'Lille

Je remercie l'ensemble du service international du CROUS de Lille à leur tête Madame D. Fabis et je remercie tous mes amis d'ici et d'ailleurs particulièrement C.Berro .

Et en fin un grand merci à tous qui m'ont soutenu durant tout mon parcours éducatif.

Sommaire

Introduction générale	08
Partie I: Cadre Théorique	11
CHAPITRE I : Etat de l'art sur les roches de type carbonate	12
I.1. Introduction	13
I.2. Classification des roches	13
I.3. Roches carbonatées	14
I.3.1. Classification des roches carbonatées	15
I.3.2. Textures des roches carbonatées	15
I.4. Les roches calcites	22
I.4.1. Le calcaire et le marbre	22
I.4.2. Usages de la calcite	22
I.4.2.1. Utilisation dans la construction	22
I.4.2.2 Utilisations dans l'acide de neutralisation	22
I.4.2.3 Les Sorbants de carbonate de calcium	24
I.4.2.4 Monuments et statues	24
I.4.2.5 Autres usages	24
I.4.3. Propriétés de la calcite	25
I.5. La Roche Aragonite	28
I.5.1. Présentation	28
I.5.2. Abondance	28
I.5.3. Propriétés physiques	29
I.6. La Roche Withérite	29

I.7. Travaux antérieurs sur les carbonates	30
Référence	33
CHAPITRE II : Théorie de la fonctionnelle de densité	38
II.1. Problématique	39
II.2. Résolution de l'équation aux valeurs propres	40
II.2.1. Approximation adiabatique	40
II.2.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	42
II.2.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn	43
II.2.4. Approche de Kohn et Sham	44
II.2.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation	47
a. Approximation de la Densité locale (LDA)	47
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	48
II.3. Remarques	49
II.4. Techniques de résolution	50
II.4.1. Théorème de Bloch	50
II.4.2. La zone de Brillouin	52
Référence	54
CHAPITRE III : Ondes planes et pseudopotentiels	56
III.1. Introduction	57
III.2. Sélection de la base pour les fonctions d'onde	58
III.3. L'approximation du pseudopotentiel	61
III.3.1. Pseudopotentiel empirique (EPM)	63
III.3.2. Pseudopotentiel à norme conservée (NCP)	64
a) Condition de la « norme conservée »	65
b) Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique	68
c) Correction de coeur non-linéaire (NLCC)	71
d) Séparation de Kleinmann-Bylander	72

III.3.3. Pseudopotentiels de Vanderbilt (USPP)	74
Référence	78
CHAPITRE IV : Modélisation et Simulation	81
1. IV. Modélisation et simulation	82
IV.1. Différents modèles de potentiel	82
IV.1.1. Les interactions intramoléculaires	83
IV.1.1.1. Elongation des liaisons (deux corps)	83
IV.1.1.2 Déformation des angles valence (trois corps)	84
IV.1.1.3 Torsions, déformation des angles dièdres	85
IV.1.1.4. Déformation des angles dièdres « impropres »	86
IV.1.2 Les interactions intermoléculaires	87
IV.1.2.1 Interactions électrostatiques (à longue portée)	87
IV.1.2.2 Interactions de van der Waals (à courte portée)	88
IV.2. Ajustement et minimisation d'énergie	92
IV.2.1. Introduction	92
IV.2.2. Définition du potentiel	92
Modèle de coquille (noyau/coquille):	93
IV.3. Simulations numériques de type dynamique moléculaire	96
IV.3.1. Introduction	96
IV.3.2. Théorie de la simulation par dynamique moléculaire	96
IV.3.2.1. Algorithme	98
a) Choix des algorithmes: avantages et inconvénients	99
b) Algorithme de Verlet classique	99
c) Algorithme de Verlet - version « Verlet-Vitesse »	101
d) Algorithme de Leap-frog Verlet	102
IV.3.2.2. Aperçu sur les ensembles	104
IV.3.2.3 Conditions aux limites périodiques	105

IV.3.2.5. Contrôle de la température et de la pression	107
Référence	108
Partie II: Résultats et discussions	111
Chapitre I : Etude ab-initio des propriétés structurales et mécaniques de la roche CaCO ₃	112
I.1. La méthode de calcul	113
I.2. Les propriétés structurales	115
I.2.1. Propriétés à l'état fondamental	115
I.2.2. Transition de phase structurale à haute pression	118
I.3. Les propriétés mécaniques	121
I.4. L'effet de la pression hydrostatique	125
I.5. Conclusion	129
Chapitre II: Etude des propriétés mécaniques et de la stabilité structurale des différentes phases de la roche BaCO ₃	131
II.1. Introduction	132
II.2. Propriétés mécaniques	137
II.2.1. Aperçu théorique sur les quantités mécaniques	137
II.2.2. Calcul des quantités mécaniques	139
II.3. Effet de la pression sur les propriétés structurales et mécaniques	148
Conclusion	154
Références	155
Chapitre III: Etude comparative des propriétés thermodynamiques du CaCO ₃ et BaCO ₃	159
I. Introduction	160
II. Propriétés thermodynamiques à partir des propriétés dynamiques	160
III. Résultats et discussions	162
III.1. Choix du nombre de points k	162
III.2. Calcul des propriétés thermodynamiques	164
Conclusion générale	170

Introduction générale

Introduction générale

La roche est un matériau constituant de l'écorce terrestre, formé en général d'un assemblage de minéraux et présentant une certaine homogénéité. Les roches carbonatées représentent 10 à 15% des roches sédimentaires. Ces dernières sont composées d'une grande portion de carbonate. Elles sont classées en général en deux types de roches: calcaires et dolomies. Parmi ces roches nous avons choisi pour cette thèse principalement deux sur lesquelles nous mènerons des études détaillées : le carbonate de calcium (CaCO_3) et la withérite (BaCO_3).

La calcite (CaCO_3) est le carbonate minéral le plus stable des polymorphes des carbonates de calcium. Elle constitue l'un des minéraux qui a été longtemps considéré comme un moyen de stocker du carbone dans le sol profond. On la trouve dans les sédiments précipités organiques, biogéniques ainsi que dans les roches sédimentaires. Elle représente également le principal constituant minéral du marbre métamorphique. De nombreux travaux expérimentaux ont montré que le carbonate de calcium existe dans cinq phases différentes: calcite I, II, III, IV, and V. Par ailleurs, la calcite a des propriétés spécifiques qui la rendent spécialement utilisable dans nombreux domaines comme celui du bâtiment (utilisation de pierres de grande taille) et l'agriculture (neutralisant des acides).

La withérite BaCO_3 est un carbonate qui a plusieurs phases de transition sous une sollicitation extérieure telle que la pression: la phase trigonale BaCO_3 -III (P-31c), les phases post-aragonite et pyroxène de type -C2221. Comparée à la calcite, elle n'a connu que de très modestes études tant expérimentales que théoriques.

Dans le but de mieux comprendre les constitutions et les propriétés de ces deux roches, une étude détaillée est d'un intérêt certain étant donné leur présence dans la croûte terrestre.

Notre but dans cette thèse est de passer en revue les différentes propriétés de ces carbonates en se basant sur des méthodes théoriques performantes pouvant prédire correctement l'état fondamental de la matière ainsi que son comportement sous des sollicitations extérieures comme la température et la pression.

Une première étude sera dédiée au CaCO_3 afin d'évaluer l'ensemble de ses propriétés mécaniques à l'état fondamental ainsi que sous pression. Nous ferons appel pour cela à la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode de pseudopotentiel. Nous tenterons d'élucider les différentes phases sous pression hydrostatique et d'expliquer la stabilité de chacune d'elles en s'appuyant sur un calcul de l'énergie totale et d'enthalpie de formation. Nous élargirons notre étude par le calcul du module de rigidité, du module de Young, des constantes d'élasticité et des vitesses d'onde élastiques, qui sont d'un intérêt considérable.

Ensuite suivra une étude sur la withérite dans laquelle nous passerons en revue les différentes propriétés mécaniques et structurales à l'état fondamental. Cette étude sera menée par le biais de la technique de dynamique moléculaire basée sur un potentiel récemment développé. Nous examinerons la stabilité des différentes phases de cette roche la phase (withérite, trigonale, post-aragonite et pyroxène de-type C2221) et nous évaluerons les différentes grandeurs mécaniques et élastiques du BaCO_3 . Un calcul de spectre de diffraction par Rayon X sera calculé pour les phases post-aragonite et pyroxène. Il sera ensuite montré que les transitions de phase de BaCO_3 sont fortement reliées à une instabilité structurale et alors induisent des changements dans le comportement élastique tout comme la vitesse sismique se propageant dans le manteau terrestre.

Enfin nous finirons par une étude comparative des propriétés thermodynamiques de la calcite et de la withérite. Ces dernières seront calculées à partir des propriétés vibrationnelles en utilisant la méthode de dynamique moléculaire.

Ce manuscrit est organisé en deux parties principales: le cadre théorique général et les résultats et discussions. La première partie comporte à son tour quatre chapitres. Le premier chapitre contient une étude bibliographique détaillée concernant l'état de l'art sur les roches de type carbonate. Dans ce chapitre nous aborderons la classification des roches en général et les roches carbonatées en particulier. Ensuite nous présenterons la roche aragonite et la roche withérite. Le deuxième et le troisième chapitre traitent respectivement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les ondes planes ainsi que la méthode de pseudopotentiel. Nous détaillerons dans le quatrième chapitre les différentes étapes de la modélisation et de la simulation de type dynamique moléculaire basée sur un potentiel classique.

La partie des résultats et discussions comporte trois chapitres. Le premier chapitre se consacre l'étude *ab initio* basée sur la DFT concernant les propriétés structurales et mécaniques ainsi que les transitions de phase structurales à haute pression de la calcite. Le deuxième chapitre est dédié à ces mêmes propriétés structurales et mécaniques ainsi qu'aux transitions de phase structurales pour la withérite. Cette dernière étude sera basée sur la méthode de dynamique moléculaire classique. Dans le troisième chapitre nous présenterons une étude comparative des propriétés thermodynamiques de la calcite et de la withérite via la technique de dynamique moléculaire.

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

Partie I:

Cadre Théorique

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les roches de type carbonate

I.1. Introduction

Nous trouvons dans la littérature scientifique plusieurs définitions des roches, nous en citons quelques unes :

Une **roche** est un matériau formé par un agrégat naturel de minéraux, de fossiles, et d'éléments d'autres roches.

Une roche est un matériau constitutif de l'écorce terrestre, formé en général d'un assemblage de minéraux et présentant une certaine homogénéité statistique, le plus souvent dur et cohérent (exemples : pierre, caillou, etc.), parfois plastique (exemple : argile), ou meuble (exemple : sable), à la limite liquide (exemple : huile) ou gazeux.

La science qui étudie les mouvements et les déformations des roches s'appelle la mécanique des roches. Cette science associe la pétrographie et la pétrologie. Ces deux termes dérivés du grec signifient la description et l'analyse des roches pour le premier et étudie les mécanismes de formation et de transformation des roches pour le second.

Ce chapitre se compose de sept parties décrivant les aspects généraux des différents types de roche. Nous présentons la classification et les textures des roches carbonates. Nous exposons ensuite les roches calcites et leurs utilisations. Les roches Aragonite et Withérite seront présentées dans la dernière partie avec une revue sur les travaux antérieurs sur les roches carbonates.

I.2. Classification des roches

La classification des roches est très complexe, car elle est souvent basée sur un très grand nombre de critères, en l'occurrence la composition, l'origine, la modalité de la formation, etc.

Nous essayons de présenter dans ce qui suit une simple classification des roches, nous distinguons donc:

- **Les roches magmatiques** : elles se forment quand un magma se refroidit et se solidifie, avec ou sans cristallisation complète des minéraux le composant. Cette solidification peut se produire soit en profondeur, c'est le cas des roches magmatiques

plutoniques dites : intrusives, soit à la surface, c'est le cas des roches magmatiques volcaniques dites : extrusives.

- **Les roches métamorphiques :** elles sont formées par la recristallisation (et généralement la déformation) de roches sédimentaires ou de roches magmatiques sous l'action de la température et de la pression qui croissent avec la profondeur dans la croûte terrestre ou au contact d'autres roches. Ces transformations se font à l'état solide, c'est-à-dire sans fusion de la roche (magmatisme).

C'est grâce au changement des conditions initiales de température (et parfois de pression) que le métamorphisme se met en place. En effet, les composants chimiques perdent ou gagnent une molécule d'eau (H₂O) ce qui entraîne une réorganisation chimique, et donc minéralogique, de la roche.

Elles ont des caractéristiques très différentes selon leur composition, la température atteinte, la vitesse et la manière avec lesquelles elles se refroidissent. Ce qui donne plus de 700 variétés différentes de roches métamorphiques.

- **Les roches sédimentaires :** elles résultent de l'accumulation et du compactage de débris d'origine minérale (dégradation d'autres roches), organique (restes de végétaux ou d'animaux, fossiles), ou de précipitations chimiques.

Ce sont des roches exogènes, c'est-à-dire qui se forment à la surface de la Terre. Les roches sédimentaires affleurent sur 75 % de la surface des continents, mais en considérant l'ensemble de la croûte terrestre (depuis la surface jusqu'à 35 km de profondeur sous un relief plat), elles ne constituent plus que 5 % de son volume total.

Il est important de noter qu'il existe plusieurs variétés de roches sédimentaires, en l'occurrence les roches carbonatées que nous allons détailler dans la section suivante.

I.3. Roches carbonatées

Les roches carbonatées représentent 10 à 15% des roches sédimentaires. Ce sont des roches sédimentaires composées d'une grande portion de carbonate. Elles sont classées en grande partie en deux types de roches :

- Calcaires: Elles sont principalement composées de carbonate de calcium (calcite) $[\text{CaCO}_3]$ ou de carbonate de magnésium $[(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3]$.
- Dolomies: elles sont principalement composées de dolomite $[\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2]$. Il s'agit d'un carbonate double de calcium et de magnésium.

Les minéraux carbonatés étant en général solubles dans les eaux légèrement acides, les roches carbonatées ont alors souvent une forte porosité et perméabilité, devenant ainsi des réservoirs idéals pour le pétrole. Pour cette raison, ces roches sont souvent bien étudiées.

Les calcaires peuvent être facilement reconnus dans un échantillon en raison de leur forte solubilité dans l'acide chlorhydrique. Une goutte de cet acide placée sur la roche la fera pétiller en raison de la génération du gaz de CO_2 . Une dolomie, de l'autre part, ne pétille pas, jusqu'à ce qu'une fine poudre soit fabriquée à partir de la roche ou du minéral. De plus, les dolomies ont tendance à météorologiques à une roche de couleur brunâtre, tandis que les calcaires ont tendance à météorologiques à une roche de couleur grise ou blanche. La couleur brune des dolomies est due au fait que Fe est présent en petites quantités remplaçant ainsi certains Mg dans la dolomie.

I.3.1. Classification des roches carbonatées

Deux systèmes de classification sont généralement connus par la communauté scientifique : la classification Folk et la classification de Dunham.

- **La classification Folk** consiste à diviser les roches en deux groupes : les roches "*Allochemical*" qui contiennent des grains, venues d'ailleurs (semblables à des grains détritiques dans les roches clastiques) et les roches "*Orthochimiques*" dans lesquelles le carbonate cristallisé est en place.

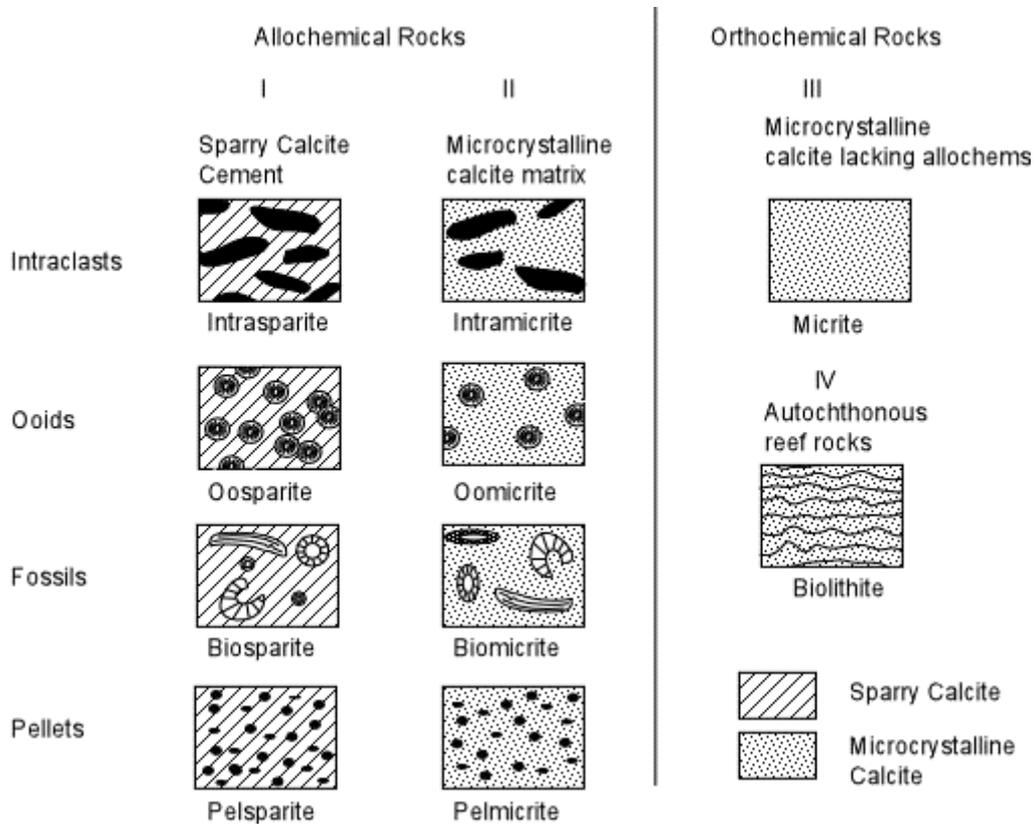
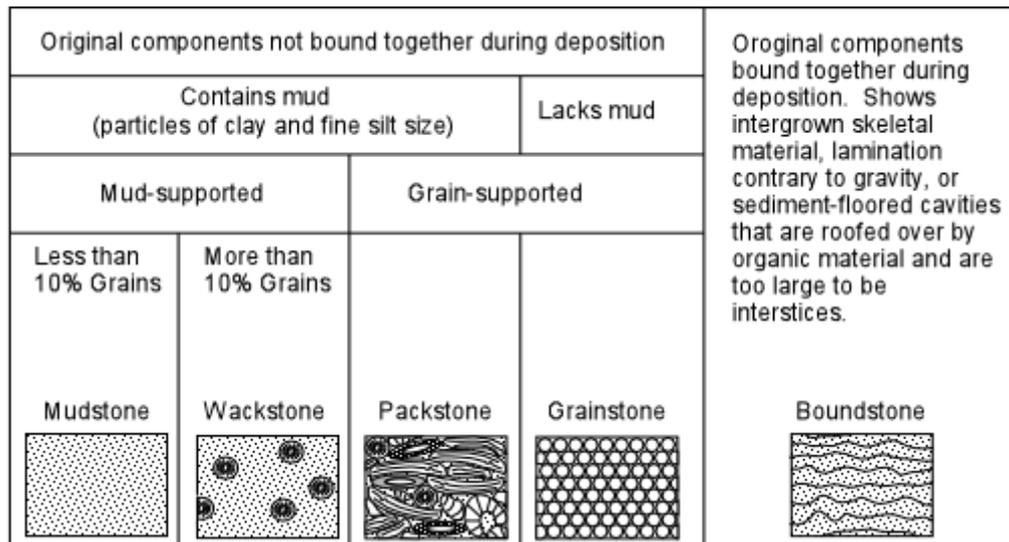


Figure 1 : classification des Roches selon Folk

- **La classification de Dunham** est basée sur le concept de soutien des grains. La classification divise les roches carbonatées en deux grands groupes : un regroupant les roches dont les composants d'origine ne sont pas liés ensemble au cours du dépôt, et un autre regroupant les roches dont les composants d'origine sont formés en place et se composent d'entrelacements d'éléments squelettiques.



After Dunham, 1962, Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem., 117

Figure 2 : classification des Roches selon Dunham

Le premier groupe est également subdivisé selon la prise en charge des graines. Si la roche est constituée de moins de 10% de graines, elle est appelée mudstone (pouvant prêter à confusion si elle est prise hors contexte). Si elle est constituée de plus de 10% de graines, elle est appelée wackstone, ou alors packstone si elle est entièrement formée de graines.

Les graines ayant des formes cela permettra à des petites quantités de boue de se produire dans les interstices, et un grainstone s'il n'y a pas de boue entre les graines.

I.3.2. Textures des roches carbonatées

Les textures des roches carbonatées sont extrêmement variables. Leurs textures peuvent varier de celles semblables à des sédiments classiques, montrant des tailles caractéristiques de graines, triées, et arrondies, à celles produites par précipitation chimique. Dans les carbonates, la matrice peut varier de fine boue de graines de carbonate à des calcites cristallines ou

dolomites. Mais les carbonates peuvent également afficher des textures provenant de la croissance des organismes vivants.

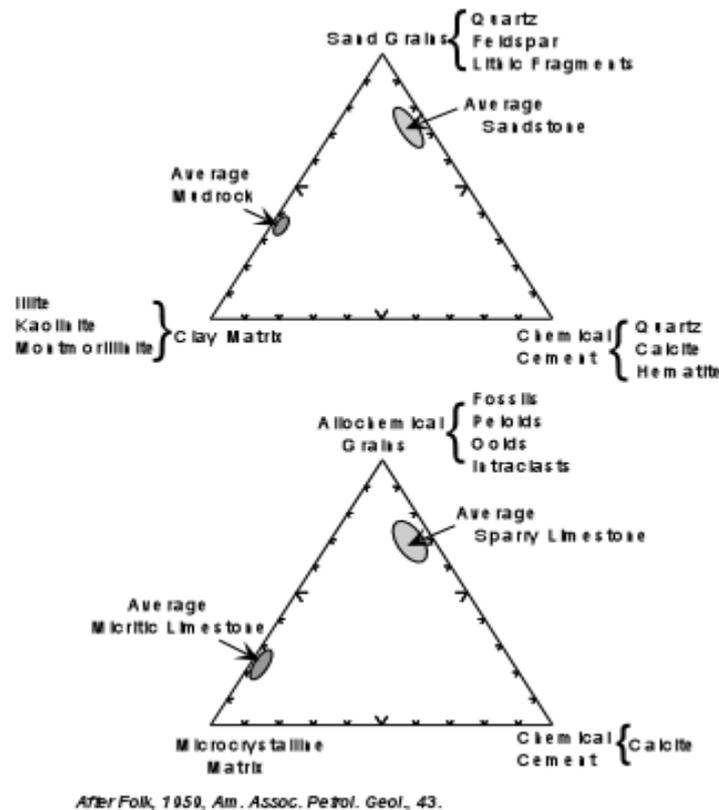


Figure 3

Beaucoup de calcaires (roches carbonatées en général) montrent des caractéristiques similaires à celles des sédiments classiques, comme les grès. Les grès sont composés de grains de sable, de boue ou d'argile, et un ciment cristallin produit durant la diagenèse.

De même les roches carbonatées sont composées de grains "*allochimiques*" (graines produites par les précipitations et transportés ailleurs, à courtes distances en général, sur le site de dépôt). La matrice de boue, constituée de fines minéraux carbonatés, est un ciment de calcite cristalline (ou de la dolomite) précipité durant la diagenèse.

Sur la figure ci-dessus, on peut voir que la moyenne des grés et des « mudrock » ont des proportions similaires des constituants analogues à spathique moyenne (le cristallin) et de calcaires micritiques (grain fin calcaires cristallins). Ceci suggère une similitude des processus impliqués dans la formation de sédiments clastiques et des roches carbonatées.

Nous distinguons trois types de textures de roches carbonatées qui sont les suivants :

➤ **Grains de roches carbonatées**

Les grains trouvés dans les roches carbonatées sont appelés particules "*allochemical*" ou "*allochèmes*". Ce sont des grains souvent précipités par des organismes qui sont formés ailleurs et devenus compris dans les sédiments carbonatés.

Parce que la calcite et l'aragonite, les principaux précipités biochimiques, sont doux et solubles dans l'eau, la distance de transport n'est généralement pas très grande. Contrairement à des sédiments classiques, le degré d'arrondissement et de tri des grains ne peut pas être un reflet de l'énergie de transport, qui peut être biologiquement déterminée. Par exemple, certains organismes produisent des particules qui ont déjà une forme arrondie. Si la plupart des organismes de même taille meurent au même endroit, les grains peuvent alors être bien classés.

Dans cette même texture, nous trouvons les quatre grains suivantes :

- **Des squelettes entiers d'organismes cassés (fossiles) :** La taille va du gravier au sable fin, en fonction de l'organisme et la mesure dans laquelle les grains sont brisés par les vagues ou durant le transport.
- **Oolites :** Ce sont des particules sphériques de sable ayant une structure interne ou radiale concentrique. La partie centrale de chaque particule est constituée d'une

graine de quartz ou d'autres particules de carbonate entourées par de minces couches concentriques de calcite précipitée chimiquement. Les couches ou les revêtements sont formés dans l'eau agitée comme les petites graines de blé autour.

- **Péloïdes** : Ce sont des agrégats sphériques de calcite microcristalline allant en taille de silt grossier au sable fin. La plupart semblent être des pelotes fécales de terriers organismes benthiques. Étant donné que ces organismes par l'intermédiaire du terrier riche en carbonate des sédiments boueux, ils ingèrent la matière à la recherche de composés organiques résultant nutritionnel dans les produits de déchets contenant de la calcite microcristalline. Le "*péloïdes*" sont beaucoup plus faciles vu dans la section mince que dans un échantillon en raison de leur petite taille.
- **Limeclasts** : Ce sont des fragments de calcaire formés tôt ou partiellement lithifiés de sédiments carbonatés. La plupart sont "*intraclastes*", originaires du bassin de sédimentation. Ils peuvent être des morceaux de carbonate de boue partiellement cimentés qui ont été arrachés du fond marin par les tempêtes. Certains semblent être des fragments partiellement cimentés de boue carbonatée qui a pris naissance dans les vasières intertidales. Certains peuvent aussi être des morceaux de calcaire menés dans le bassin des proximités des affleurements carbonatés.

- **Matrix** : La matrice des roches carbonatées se compose de deux grains de boue de carbonate fine, appelée "*micrite*", ou de grosses grains de cristaux de calcite formés durant la diagenèse, appelée "*sparite*".
- **Les micrites** : Ils résultent de la recristallisation de boue carbonatée durant la diagenèse ou par précipitation directe de la calcite, et causent la lithification du sédiment. La micrite donne l'apparence opaque de la plupart des calcaires comme on le voit dans un échantillon. Si la roche est entièrement constituée d'une matrice de grains de boue fine, elle implique le dépôt dans un environnement de faible énergie comme dans les mudstones siliclastique. Certains de la boue peuvent commencer que les aiguilles d'aragonite 5 à 10 m de longueur produites par des algues calcaires, recristallisé à un microspar 5 à 15 m de diamètre durant la diagenèse.
- **La matrice de grande spathique calcite** : Elle résulte de la diagenèse de la même manière que le ciment de calcite provient de grès.
- **Insoluble résidus** : Bien que de petites quantités de minéraux argileux et du quartz existent dans les calcaires, la plupart des résidus insolubles, (appelés ainsi parce qu'ils ne se dissolvent pas dans HCl) sont des grains de nodules de silex. Ces silex proviennent principalement de la coquille de silice sécrétée par les organismes. Il s'agit notamment de diatomées, radiolaires, et certaines éponges des grains de silex résultant de la recristallisation des coquilles de ces organismes.

I.4. Les roches calcites

La calcite est un des minéraux les plus importants. Il est extrêmement commun et constaté à travers le monde dans sédimentaires, roches métamorphiques et ignées. Dans la forme de calcaire et le marbre, il constitue une partie importante de la croûte terrestre et sert comme l'un des plus grands dépôts de carbone de notre planète. Les propriétés de faire calcite extrêmement utile en tant que : matériaux de construction, les abrasifs, les traitements des sols agricoles, des granulats de construction, les pigments, les produits pharmaceutiques et plus.

I.4.1. Le calcaire et le marbre

Le calcaire est une roche sédimentaire qui est principalement composée de calcite. Elle constitue à la fois la précipitation chimique du carbonate de calcium et la transformation de la coquille, le corail, des algues et des débris fécaux en calcite durant la diagenèse. Le calcaire est également formé comme un dépôt dans des grottes de la précipitation du carbonate de calcium. Le marbre est une roche métamorphique qui se forme lorsque le calcaire est soumis à la chaleur et de pression.

I.4.2. Usages de la calcite

I.4.2.1. Utilisation dans la construction

L'industrie de la construction est le principal consommateur de calcite sous forme de calcaire et marbre. Ces roches ont été utilisées comme pierres de grande taille et de mortier pour des milliers d'années. Ces matériaux sont facilement mélangés, transportés et mis sous la forme d'une pâte qui durcit en un matériau de construction durable.



I.4.2.2 Utilisations dans l'acide de neutralisation

L'utilisation de la calcite comme un neutralisant des acides figure parmi les usages importants ce matériau. Durant plusieurs années, des calcaires et des marbres ont été écrasés et épandus sur les champs comme une neutralisation de traitement des sols acides. Ce neutralisant est utilisé aussi dans l'industrie chimique.

La carbonate de calcium provenant de calcaires de haute pureté ou de billes est également utilisé en médecine. Mélangé à du sucre et d'arômes, de carbonate de calcium est transformé en comprimés à croquer utilisés dans la neutralisation des acides de l'estomac. Il est également un ingrédient dans de nombreux médicaments utilisés pour traiter les troubles digestifs et autres.



I.4.2.3 Les Sorbants de carbonate de calcium

Les sorbants sont des substances qui peuvent "capter" une autre substance. Le calcaire est souvent traité et utilisé comme matériau sorbant pour les combustibles fossiles. Le carbonate de calcium réagit avec le dioxyde de soufre et d'autres gaz dans les émissions de combustion, de les absorber et de les empêcher de s'échapper dans l'atmosphère.

I.4.2.4 Monuments et statues

Le marbre est un matériau facile à travailler pour les monuments et la sculpture. Son manque de porosité et sa faible dureté lui permettent de former une pierre très adaptée à la création des formes.



I.4.2.5 Autres usages

De part de sa couleur très blanche, la calcite a longtemps été utilisée comme un lait de chaux ou l'un des inertes colorants de la peinture.

Le calcaire ou le marbre pulvérisé sont souvent utilisés comme supplément alimentaire dans l'alimentation animale. Poulets qui produisent des œufs et de bovins qui produisent le lait nécessaire à consommer une alimentation riche en calcium. De petites quantités de carbonate

de calcium sont souvent ajoutées à leur ration alimentaire afin d'améliorer leur apport en calcium.

La calcite a une dureté de trois sur l'échelle de Mohs et qui le rend approprié comme la dureté de l'abrasif faible, ce qui en fait un agent de nettoyage efficace qui n'endommage pas la surface à nettoyer.

Le calcaire pulvérisé est aussi utilisé comme une poussière sécurité dans les mines. Il s'agit d'une poussière inflammable qui est pulvérisé sur les murs et les toits des mines de charbon afin de réduire la quantité de poussière de charbon dans l'air.



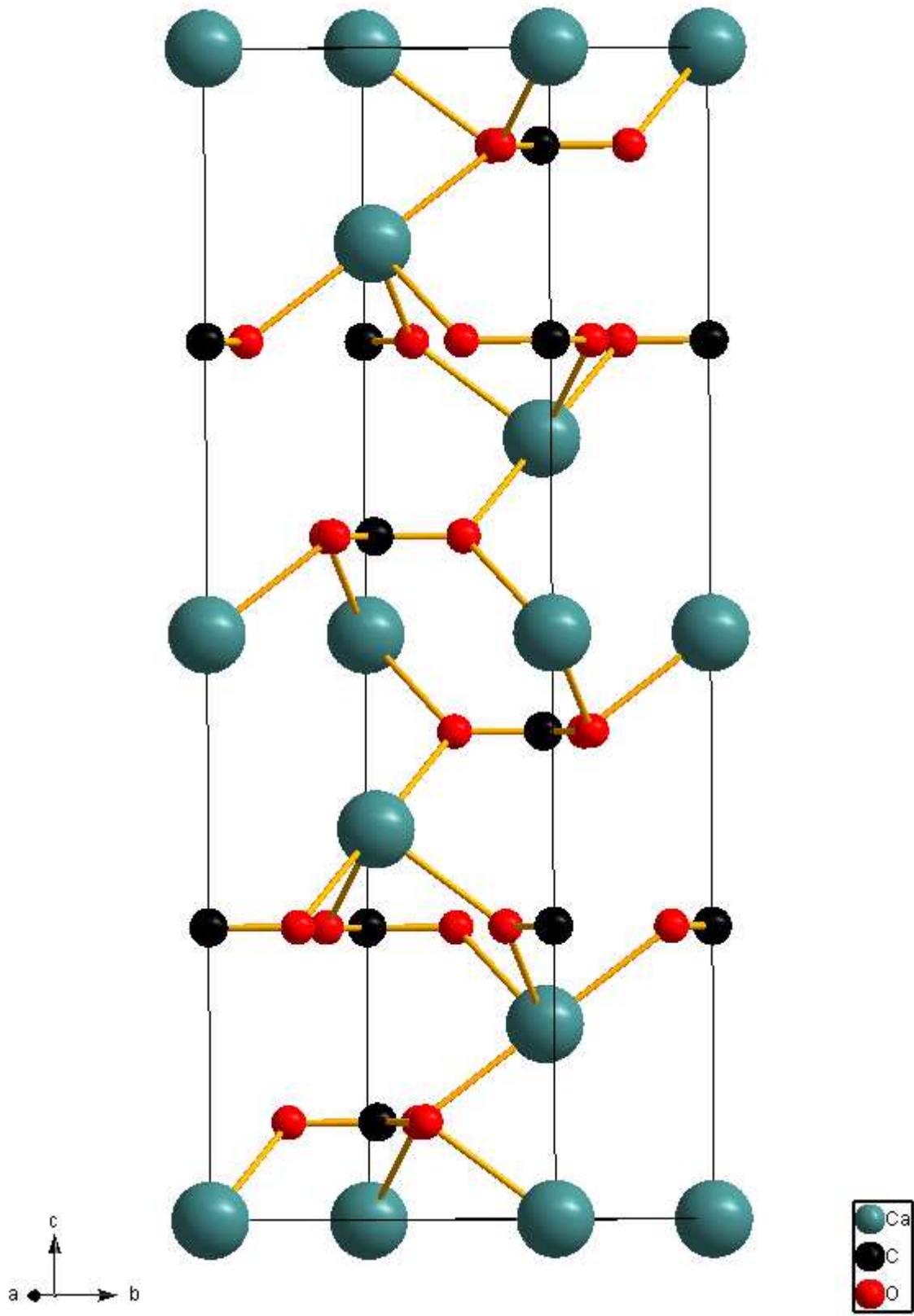
I.4.3. Propriétés de la calcite

Le dioxyde de carbone est un gaz important dans l'environnement terrestre. Il sert en tant que gaz à effet de serre qui fonctionne à retenir la chaleur près de la surface de la planète. Le processus de formation de calcaire absorbe le dioxyde de carbone de l'atmosphère et le conserve à l'abri pendant de longues périodes de temps.

La calcite montre plusieurs jumelages qui s'ajoutent à la variété de formes observées. Il peut se produire en tant que fibreux, granulaire, lamellaire, ou contract. Le fendage est habituellement dans trois directions parallèles à la forme de rhomboèdre. Sa rupture est conchoïdale, mais difficile à obtenir.

La calcite possède une densité de 2.71, son lustre est vitreux dans des variétés cristallisées. La calcite est transparente à opaque et peut de temps en temps montrer phosphorescence ou fluorescence. Les cristaux simples de calcite montrent une propriété optique appelée biréfringence. L'effet biréfringent (employant la calcite) a été décrit la première fois par Danois scientifique Rasmus Bartholin en 1669. À une longueur d'onde de ~590 nanomètres la calcite a les indices ordinaire et extraordinaire de réfraction de 1.658 et de 1.486, respectivement. Entre 190 et 1700 nanomètre, l'indice de réfraction ordinaire change rudement entre 1.6 et 1.4, alors que l'indice de réfraction extraordinaire change entre 1.9 et 1.5.

La calcite, comme la plupart des carbonates, se dissoudra avec la plupart des formes d'acide. La calcite peut être l'une ou l'autre dissous par des eaux souterraines ou précipité par des eaux souterraines, selon plusieurs facteurs comprenant la température de l'eau, le pH, et les concentrations d'ions dissous. Bien que la calcite soit assez insoluble en eau froide, l'acidité peut causer la dissolution de la calcite et le dégagement du gaz d'anhydride carbonique. La calcite montre une solubilité rétrograde appelée caractéristique peu commune dans laquelle elle devient moins soluble dans l'eau à mesure que la température augmente. Quand les conditions sont exactes pour la précipitation, la calcite forme les enduits minéraux qui cimentent les grains existants de roche ensemble ou ils peuvent remplir ruptures. Quand les conditions sont exactes pour la dissolution, le déplacement de la calcite peut considérablement augmenter la porosité et la perméabilité de la roche, et si elle continue pendant une longue période il peut y avoir comme conséquence la formation de cavernes.



I.5. La Roche Aragonite

I.5.1. Présentation

L'aragonite est un minéral carbonaté, naturellement formée de carbonate de calcium. Sa formation est un processus physiques et biologiques, y compris les précipitations d'eau douce de l'environnement marin.

Le réseau cristallin aragonite est différent de celui de la calcite, résultant en une forme cristalline différente, un système orthorhombique de cristaux aciculaires.

La roche aragonite peut être cylindrique ou fibreuse, parfois dans des branches de formes stalactites appelées flos-Ferri ("fleurs de fer») de leur association avec les minerais au mines de fer Carthinian.

I.5.2. Abondance

L'endroit type pour trouver la roche aragonite est Molina de Aragón (Guadalajara, Espagne), 25 km à l'extérieur d'Aragon. La Cave Ochtinská Aragonite, une grotte d'aragonite, est située dans la Slovaquie. Aux Etats-Unis, la roche aragonite sous forme de stalactites et de fleurs "cave" (anthodite) est connu sous le nom de Carlsbad Caverns et d'autres grottes. Des dépôts massifs d'oolithique aragonite se trouvent dans le fond marin dans les Bahamas.

La roche aragonite se forme naturellement dans presque tous les mollusques coquilles, et dans l'endosquelette des coraux dans les eaux chaudes et froides. Parce que les dépôts minéraux dans les coquilles des mollusques sont fortement contrôlés, certaines formes cristallines sont nettement différentes de celles de l'aragonite inorganique. La roche aragonite fabrique également dans l'océan et dans des grottes comme des précipités

inorganiques appelés ciments marins et spéléothèmes, respectivement. La couche nacrée des fossiles des coquilles aragonites disparus fait apparaître un matériau appelé ammolite.

L'ammolite est principalement formé de roche aragonite avec des impuretés qui la rende irisée et précieuse comme une pierre précieuse. L'Aragonite est métastable et est donc souvent remplacé par de la calcite dans les fossiles.

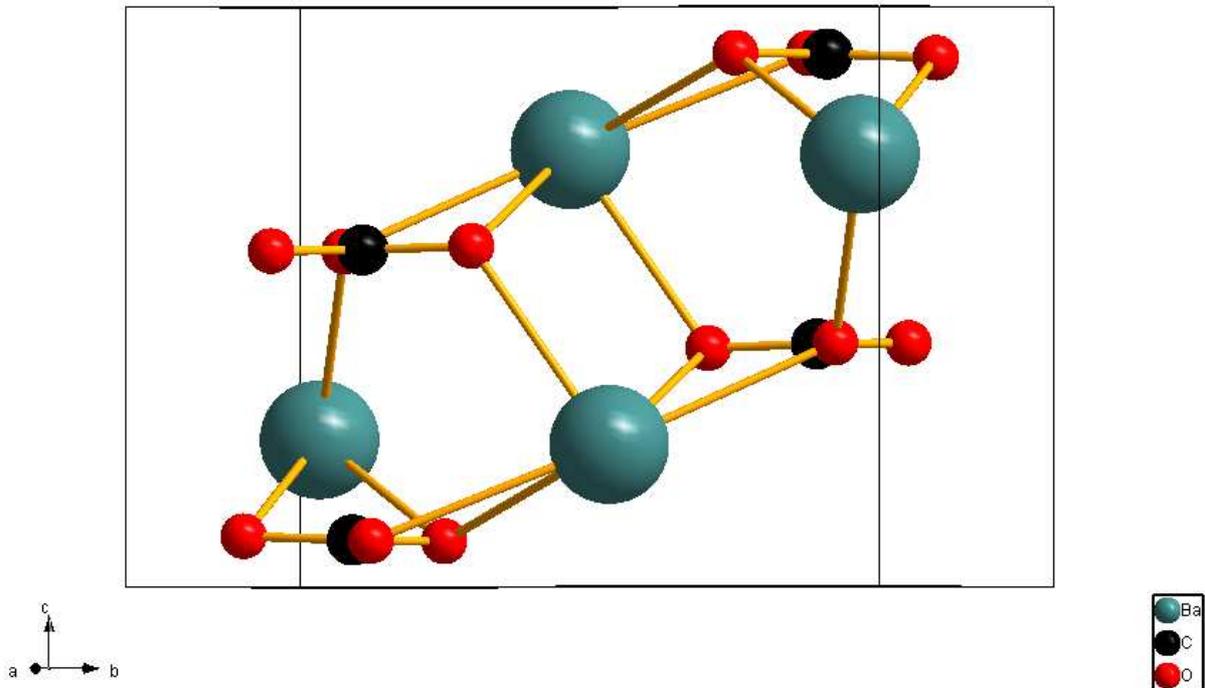
I.5.3. Propriétés physiques

L'aragonite est thermodynamiquement instable à température et pression normales, et tend à se modifier de la calcite sur des échelles de 10^7 à 10^8 ans. Le minéral vatérite, également connu sous le nom - CaCO_3 , est une autre phase de la carbonate de calcium qui est métastable dans les conditions ambiantes typiques de la surface de la terre, et se décompose d'autant plus facilement que l'aragonite.

I.6. La Roche Withérite

La Carbonate de baryum (BaCO_3), également connu sous le nom withérite, est un produit chimique composé utilisé dans le poison à rat, briques, céramiques et émaux de ciment. La withérite cristallise dans le système orthorhombique. Les cristaux sont toujours jumelés ensemble, en groupes de trois, donnant lieu à des formes pseudo-hexagonaux ressemblant un peu à cristaux bipyramidale de quartz. Le minéral est nommé d'après William Withering, qui en 1784 a reconnu qu'il est chimiquement distinct de la baryte. Il se produit dans les veines de plomb du minerai à Hexham en Northumberland, à Alston en Cumbria, à Anglezarke, près de Chorley dans le Lancashire. La withérite est facilement modifié par l'action de l'eau contenant du calcium. Il est utilisé pour la préparation du poison à rat, dans la fabrication de verre et de

porcelaine, et anciennement pour le raffinage du sucre. Il est également utilisé pour contrôler le chromate de sulfate.



I.7. Travaux antérieurs sur les carbonates

La calcite est un minéral polymorphe stable composé de carbonate naturel de calcium CaCO₃. Il est considéré depuis longtemps comme un moyen important de séquestration de carbone dans la terre profonde. Il est issu de biogéniques, de précipitation inorganique de sédiments et des roches sédimentaires. Il représente le constituant principal minéral dans les marbres métamorphiques. Il est aussi présenté dans les carbonatâtes ignées et kimberlites tirés de différentes couches. Les autres polymorphes sont l'aragonite et la vaterite, les trois polymorphes existent dans les conditions ambiantes avec les densités suivantes 2,71, 2,93, et 2,56 g/cm, respectivement. La calcite et l'aragonite sont parmi les

minéraux les plus connus dans la nature polymorphe, ils ont récemment suscité beaucoup d'attention de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés intéressantes.

La calcite est stable à la pression atmosphérique alors que l'aragonite est thermodynamiquement stable sous pression mais peut être conservé à des conditions ambiantes. La stabilité de la vaterite n'est pas bien établie. Pour le carbonate de calcium CaCO_3 , il est bien connu que l'aragonite est un polymorphe de haute pression, [1],[2]. De plus, nous remarquons récemment qu'il y a des carbonates qui existent avec la calcite ou la structure de l'aragonite.

Divers travaux expérimentaux ont montré que les carbonates de calcium existe en cinq phases différentes (calcite I, II, III, IV et V) dans différentes conditions de pressions et de températures [2], [3]. La première découverte des phases de haute pression de ce minéral (calcite II et III) a été observé à partir de mesures volumétriques [4]. Ces découvertes sont dues à des mesures de résistance électrique [1] : la diffraction des rayons X XRD, [5-10]. La diffusion Raman, [11-15], l'ultrasons [16],[17] et les mesures volumétrique[18]. Ces études ont montré que la calcite I est transformée à calcite II sous la pression 1,5 GPa.

La transition de la structure rhomboédrique (R3-C) à la monoclinique (P21 / c) se fait sous une augmentation de la densité d'environ 2,2. Cela comporte également une rotation des groupes CO_3^{-2} et un petit déplacement des cations Ca^{2+} [19].

La transition de la calcite II à la calcite III se produit sous une pression d'environ 2,0 GPa. La structure de la calcite II a fait l'objet de certaines controverses. Dans ce contexte, la structure 7 monoclinique, [7],[20] et la structure orthorhombique [6],[21] ont été suggérées. La haute pression et la haute température sur la calcite II et III donnent la

calcite IV et V. Cette transition est appelée généralement calcite désordonnée [22-26],[21]

Plus récemment, la phase post-aragonite de CaCO_3 a été trouvée à environ 40 GPa en utilisant une cellule de laser de diamants chauffés combinée à une diffraction synchrone de rayons X [27]. Cela a été confirmé par la simulation théorique d'Oganov celui qui a trouvé la structure post- aragonite [28].

Plusieurs questions restent à élucider pour les carbonates de la classe aragonite (BaCO_3 , SrCO_3 et PbCO_3), notamment leur comportement sous l'effet de la pression et la transition structurale induite, leur stabilité et leur élasticité. Certains éléments du groupe du carbonate est le baryum (BaCO_3), connu sous le nom withérite, cristallisent dans le système orthorhombique (Pmcn) dans les conditions normales de la température et de la pression.

Ce carbonate a plusieurs phases de transition sous une sollicitation extérieure telle que la pression : la phase trigonal BaCO_3 -III (P-31c), les phases post-aragonite et pyroxène de type -C2221. Toutefois, il existe des différences significatives concernant les structures cristallines de ces phases dans la littérature. On peut citer les travaux de Lin et Liu [29]. Ces auteurs ont étudié expérimentalement les carbonates de type aragonite sous haute pression. Ils ont trouvé une phase de transition à 15 GPa : Il s'agit d'une phase orthorhombique de BaCO_3 avec un groupe d'espace P2122. Holl et al. [30] ont montré que le carbonate BaCO_3 cristallise dans système trigonal à 7,2 GPa et à température ambiante. Récemment des calculs ab initio ont montré que la phase trigonale est plus stable que la phase withérite sous des pressions supérieures à 25 GPa [31]. D'autre part, Ono [32] a récemment observé une autre nouvelle phase de haute pression (post-aragonite, phases orthorhombique et tétragonale) et il a étudié la stabilité des phases BaCO_3 à l'aide de un calcul de premiers principes [33]. Il est important d'avoir une idée plus claire sur le mécanisme des transitions de phase du BaCO_3

sous haute pression et de procéder à une étude détaillée de la stabilité et de l'élasticité de chaque phase. On peut voir que BaCO_3 , CaCO_3 et SrCO_3 , MgCO_3 , se comportent de la même façon malgré leurs propriétés sont expliquées par la taille du cation. MgCO_3 a une taille de cations petite et il ne peut pas adopter l'aragonite et les structures post-aragonite, où Mg^{2+} aurait la coordination 9 - et 12, respectivement. Il se transforme directement dans les structures $C2 / c$ et $C2221$ avec des ions carbonates tétraédriques [34]. La situation est différente pour CaCO_3 , SrCO_3 et BaCO_3 , CaCO_3 qui se transforment de la calcite à la phase aragonite à basse pression. Sous effet de pression, les carbonates de type aragonite se transforment en la structure post-aragonite ($Pmmn$) avec des cations dans la coordination de 12 [35]. À une pression plus élevée, ces carbonates vont adopter des structures de type pyroxène [35,36]. La structure $C2 / c$ n'est pas stable [37] parce que six sites de coordination par huit sont trop petits. Récemment, les calculs de Sekkal et al. ont montré [38] que la transformation structurale du CaCO_3 est traduite par la variation du mode mou en fonction de la pression. Plusieurs études ont mis au point des modèles compatibles aux carbonates. Fisler et al. [39] ont utilisé le modèle de la coquille pour simuler l'ensemble des propriétés des carbonates à structure rhomboédrique en incluant Mn, Fe, Mg, Ni, Zn, Co. Archer et al. [40] ont développé un nouveau potentiel empirique pour étudier la première phase de transition entre la calcite I et la calcite II. Rohl et al. [41] ont développé un nouveau champ de force pour la calcite qui corrige les lacunes et les faiblesses des modèles précédents. Ils ont calculé les propriétés de la phase gazeuse en surface du CaCO_3 dans la phase calcite et aragonite. D'autres travaux basés sur la mécanique moléculaire ont été effectués sur le CaCO_3 pour déterminer ses propriétés élastiques et optiques. Parker et al. [42] en utilisant le modèle atomistique, ont examiné les précipitations de surface et les processus de dissolution.

- [1] Jamieson, J.C. (1953) Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1385–1390.
- [2] Liu, L.G. and Bassett, W.A. (1986) *Elements, Oxides, and Silicate: High-Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior*. 134 p. Oxford University press New York.
- [3] Mirwald, P.W. (1976) A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 59, 33–40.
- [4] Bridgman, P.W. (1938) the high pressure behavior of miscellaneous minerals *American Journal of Science*, 237, 7–18.
- [5] Jamieson, J.C. (1957) Introductory studies of high-pressure polymorphism to 24,000 bars by X-ray diffraction with some comments on calcite II. *Journal of Geology*, 65, 334–343.
- [6] Davis, B.L. (1964) X-ray diffraction data on two high pressure phases of calcium carbonate. *Science*, 145, 489–491.
- [7] Merrill, L. and Bassett, W.A. (1972) Crystal structure of the high-pressure phase of calcite. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, 53, 1121.
- [8] Merrill, L. and Bassett (1975) The crystal structure of CaCO₃ (II), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate. *Acta Crystallographica*, B31, 343–349.
- [9] Bassett, W.A. and Merrill, L. (1973) The crystal structure of CaCO₃ (II), a metastable high-pressure phase of calcium carbonate. *American Mineralogist*, 58, 1106–1107.
- [10] Merrill, L. (1974) A soft mode mechanism for the displacive calcite -calcite (II) phase transformation at 1.5 GPa. In *Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure*, Kyoto, p. 384–392, The Physico-Chemical Society of Japan.
- [11] Fong, M.Y. and Nicol, M. (1971) Raman spectrum of calcium carbonate at high pressures. *Journal of Chemical Physics*, 53, 579–585.
- [12] Nicol, M. and Ellenson, W.D. (1972) Raman spectrum of CaCO₃ (III) at 77K. *Journal of Chemical Physics*, 56, 677–679.

- [13] Liu, L.G. and Mernagh, T.P. (1990) Phase transition and Raman spectra of calcite at high pressure and room temperature. *American Mineralogist*, 75, 801–806.
- [14] Hess, N. J., Ghose, S., and Exarhos, G.J. (1991) Raman spectroscopy at simultaneous high pressure and temperature: phase relations of CaCO₃ and the lattice dynamics of the calcite CaCO₃ (II) phase transition. In A.K. Singh, Ed., *Recent Trends in High Pressure Research; Proc. X IIIth AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology*, 236–241. Oxford & IBH Publishing Co. Pvt, Ltd., New Delhi.
- [15] Williems, Q., Collerson, B., and Knittle, E. (1992) Vibrational spectra of magnesite (MgCO₃) and calcite-III at high pressures. *American Mineralogist*, 77, 1158– 1165.
- [16] Wang, C. (1968) Ultrasonic study of phase transition in calcite to 20 kilobars and 180 °C. *Journal of Geophysical Research*, 73, 3937–3944.
- [17] Vo Thanh, D. and Lacam, A. (1984) Experimental study of the elasticity of single crystalline calcite under high pressure (the calcite-calcite II transition at 14.6 kbar). *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 34, 195–203.
- [18] Singh, A.K. and Kennedy, G.C. (1974) Compression of calcite to 40 kbar. *Journal of Geophysical Research*, 79, 2615–2622.
- [19] Hatch, D.H. and Merrill, L. (1981) Landau description of the calcite-CaCO₃ (II) phase transition. *Physical Review B*, 23, 368–374.
- [20] Smyth, J.R. and Ahrens, T.J. (1997) The crystal structure of calcite (III). *Geophysical Research Letters*, 24, 1595–1598.
- [21] Fiquet, G., Euyot, F., and Itie, J-P. (1994) High-pressure X-ray diffraction study of carbonates: MgCO₃, CaMg(CO₃)₂ and CaCO₃. *American Mineralogist*, 79, 15–23.
- [22] Johansens, W. and Puhan, D. (1971) The Calcite-Aragonite transition, reinvestigated *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31, 28–38.
- [23] Cohen, L.H. and Klement, Jr.W. (1973) Determination of high-temperature transition in calcite to 5 kbar by differential thermal analysis in hydrostatic apparatus. *Journal of Geology*, 81, 724–727.

- [24] Reeder, R.J. and Wend, H.R. (1983) Structure refinements of some thermally disordered dolomites. *American Mineralogist*, 68, 769–776.
- [25] Dove, M.T. and Powell, B.M. (1989) Neutron diffraction study of tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1260 K. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 503-507.
- [26] Redfern, S.A.J., Salji, E., and Navrotsky, A. (1989) High-temperature enthalpy at the orientational order/disorder transition in calcite: Implications of the calcite/ aragonite phase equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101, 479–484.
- [27] Ono, S., Kikegawa, T., Ohishi, y., and Tsuchiya, J. (2005) Post-aragonite phase transformation in CaCO₃ at 40 GPa. *American Mineralogist*, 90, 667–671.
- [28] Oganov, A.R., Glass, C.W. and Ono, S. (2006), High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 95–103.
- [29] C.C. Lin and L. Liu, *Phys. Chem. Miner.* 24 (1997) p.149.
- [30] C.M. Holl, J.R. Smyth, H.M.S. Laustsen. S.D. Jacobsen and R.T. Downs, *phys. Chem. Miner.* 27 (2000) p.467.
- [31] S. Ono, J.P. Brodholt and G.D. Price, Personal communication.
- [32] S. Ono, *Phys. Chem. Miner.* 34 (2007) p.215.
- [33] S. Ono, J.P. Brodholt and G.D. Price, *Mineral. Mag.* 72 (2008) p.659.
- [34] I. Martinez, J. Zhang and R.J. Reeder, *Am. Mineral.* 81 (1996) p.611.
- [35] A.R. Oganov, C.W. Glass and S. Ono, *Earth Planet. Sci. Lett.* 241 (2006) p.95.
- [36] S. Arapan, J. Souza de Almeida and R. Ahuja, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) p.268501.
- [37] M. Shirasaka, E. Takahashi, Y. Nishihara, K. Matsukage and T. Kikegawa, *Am. Mineral.* 87 (2002) p.922.
- [38] W. Sekkal, N. Taleb, A. Zaoui and I. Shahrour, *Am. Mineral.* 93 (2008) p.1608.
- [39] D.K. Fisler, J.D. Gale and R.T. Cygan, *Am. Mineral.* 85 (2000) p.217.

[40] T.D. Archer, S.E.A. Birse, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, J.D. Gale and R.T. Cygan, *Phys. Chem. Miner.* 30 (2003) p.416.

[41] A.L. Rohl, K. Wright and J.D. Gale, *Am. Mineral.* 88 (2003) p.921.

[42] S.C. Parker, J.O. Titiloye and G.W. Waston, *Philos. Trans. R Soc. London, Ser. A Phys. Sci. Eng.* 344 (1993) p.37.

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de densité

II.1. Problématique

L'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide est l'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement.

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.1)$$

l'Hamiltonien où dans le cas simple, se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

L'éventuelle représentation analytique et la résolution d'un tel problème devient une tâche difficile du à la mémoire limitée des outils informatiques. Mais il est possible de reformuler le problème en utilisant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.2. Résolution de l'équation aux valeurs propres

II.2.1. Approximation adiabatique

Le développement des problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. Cependant, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ceci engendre un ralentissement important par rapport aux électrons. C'est pourquoi, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{R}, \vec{r})$ et présumer que la mobilité électronique (φ) ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à m donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige donc les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2].

La dynamique du système (électrons et noyaux) est décrite par deux étapes successives :

a. Les électrons sont supposés réagir instantanément au déplacement ionique. De ce fait, dans l'équation des coordonnées électroniques, les positions des ions sont considérées comme des paramètres externes immobiles.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_R \varphi_R^0(\vec{r}) = E^{BO}(\vec{R}) \varphi_R^0(\vec{r}) \quad (2.4)$$

dont le dernier terme de l'Hamiltonien est constant et a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres. L'énergie totale propre à l'état fondamental du système pour des positions nucléaires fixes est donnée par la formule suivante :

$$E^{BO}(\vec{R}) \langle \varphi_R^0 | \hat{H} | \varphi_R^0 \rangle = \min \langle \varphi_R | \hat{H} | \varphi_R \rangle \quad (2.5)$$

Cette énergie présente une surface dans l'espace des coordonnées ioniques dite surface de Born Oppenheimer.

b. le mouvement des ions se déplacent selon une énergie potentielle effective incluant leur répulsion coulombienne et l'effet d'encrage des électrons.

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_n + E^{BO}(\vec{R}) \quad (2.6)$$

$$\hat{H}^{BO} \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad (2.7)$$

La dissociation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

II.2.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Trouver une solution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Il a été approuvé que telles approches est constituée en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), où le principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, Essentiellement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [3] ainsi que Mermin [4], sont relativement simples. Mais les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle densité aurait engendré peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [5], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental pour décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Bien que leur approximation ne soient pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière

dont la DFT fonctionne. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont isolé les interactions entre les électrons, considérant donc le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, mais ce défaut fut corrigé par Dirac [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

La grande utilité et importance de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Par contre, elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

II.2.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn

Cette approche de Hohenberg et Kohn, cherche à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.8)$$

la DFT et son principe fondateur se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (2.8), se basant sur les points suivants :

- a) la totalité énergie de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned}
 E_{HK}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{mn}}(\vec{R}) \\
 &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{mn}}(\vec{R})
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

- b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (2.8) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui spécifie que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{BO}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \tag{2.10}$$

Puisque l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système (3 N dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r}) d^3r = N_e$. Dans cette phase la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

II.2.4. Approche de Kohn et Sham

Actuellement, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à

particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham substitue le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (2.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r). \quad (2.11)$$

T_S vaut l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissant) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle. \quad (2.12)$$

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2.13)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (2.14)$$

Résoudre le système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. Sauf T_S qui est fonctionnelle

des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (2.15)$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ce qui implique la forme de Kohn

Sham pour les équations de Schrödinger :

$$\left(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i \right) \varphi_i(r) = 0 \quad (2.16)$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif

$$\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (2.17)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (2.18)$$

Les équations (2.16)-(2.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite par rapport à la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (2.9),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.19)$$

ou plus exactement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n] \quad (2.20)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$.

II.2.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'ambiguïté unique dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (2.21)$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

a. Approximation de la Densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont souligné dans leur article original, le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{\text{LDA}}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] d^3r \\ &= \int n(r) \left\{ \varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[n(r)] \right\} d^3r \end{aligned} \quad (2.22)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [9] et ensuite paramétré en différentes formes [10].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le grand succès de l'approximation de la densité locale a impliqué le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une amélioration conséquente de celle-ci et une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation est équivalente au terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham puis utilisée par d'autres auteurs principalement dans les

travaux de Herman *et al.* [11]. mais cette approximation n'a pu engendrer les améliorations escomptées à la LDA, pour finir à de faux résultats.

Cette notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, qui nous permet une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [12] :

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \mathcal{E}_{xc} [n, |\nabla n|, \dots] d^3r \\
 &\equiv \int n(r) \mathcal{E}_x^{\text{hom}}(n) F_{xc} [n, |\nabla n|, \dots] d^3r
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

où $\mathcal{E}_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus utilisées sont celles introduites par Becke(B88) [13], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

II.3. Remarques

Les propriétés qui sont garanties d'être correctes, par principe, dans la théorie de Kohn et Sham sont la densité et l'énergie, survient alors, la question sur la validité des différents résultats par rapport aux propriétés qui sont engendrées, (en assumant l'exactitude de la fonctionnelle d'échange-corrélation).

- Les valeurs propres de la résolution des équations de KS n'ont aucune signification physique, sauf celle de l'état occupé le plus élevé qui représente l'énergie d'ionisation en signe opposé ($-I$) [16].
- Mais l'utilisation du potentiel et des fonctions propres de KS induit un développement d'expressions de perturbations qui nous permet de déterminer correctement les énergies d'excitation. Une des approches proposées consiste à

introduire les états propres comme base pour un calcul multi corps (many-body calculation), Qui a été le thème de calculs Monte Carlo [17] et de la théorie de perturbation [18].

Cependant, plusieurs travaux théoriques ont démontré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Mais, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à minimiser la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs). Dans ce cadre nous ne pouvons faire d'exception à la règle.

II.4. Techniques de résolution

En considérant les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est possible théoriquement de résoudre les équations de Kohn Sham. mais la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc nécessaire de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

II.4.1. Théorème de Bloch

Les différents états de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, comme les équations de Kohn et Sham, répondant aux équations aux valeurs propres:

$$\hat{H}_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (2.24)$$

Le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier, dans un système périodique:

$$V_{eff}(r) = \sum_m V_{eff}(G_m) \exp(iG_m \cdot r), \quad (2.25)$$

G_m sont les vecteurs du réseau réciproque:

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{sell}} \int_{\Omega_{sell}} V_{eff}(r) \exp(-iG_m \cdot r) dr \quad (2.26)$$

et Ω_{sell} est le volume de la maille primitive.

Comme la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et conditionné par les limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (BZ) et l'indice de bande i (plus le spin dans le cas des matériaux magnétiques), et ceci peut être exprimées par un produit d'une onde plane $\exp(ik \cdot r)$ et d'une fonction périodique:

$$\begin{aligned} \psi_{i,k}(r) &= \exp(ik \cdot r) u_{i,k}(r) \\ u_{i,k}(r+R) &= u_{i,k}(r) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$R = \sum n_i a_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i$$

Où R sont des vecteurs de l'espace direct, définis par a_i avec $i \in \{1, 2, 3\}$ et N_i le nombre de cellules primitives dans chaque direction ($N_i \rightarrow \infty$ dans le cas du cristal idéal).

Résoudre l'équation (2.24) revient à développer la fonction périodique $u_{i,k}(r)$ dans une base de fonctions dépendantes des points $k; \{\phi_j^k(r) | j = 1 \dots N_{bas}(k)\}$

$$u_{i,k}(r) = \sum_j C_{i,k}^j \phi_j^k(r) \quad (2.28)$$

La fonction d'onde ϕ_j^k est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que j devrait être en principe infini. Mais, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ce qui implique la description de ϕ_j^k ne sera qu'approximative. Dès que cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(k) C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (2.29)$$

$$H_{m,m'}(k) = \langle \phi_{m,k}^j | \hat{H}_{eff} | \phi_{m,k}^j \rangle \quad (2.30)$$

Où chaque point k correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette $i = 1, 2, \dots$, obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (2.30).

II.4.2. La zone de Brillouin

La totalité des états propres possibles ont les propriétés, un vecteur d'onde k dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. L'interrogation qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille ? La première zone de Brillouin (FBZ), par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G . A l'intérieur de cette zone les bandes sont continues tandis que ses limites

sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg.

Dans l'objectif d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est nécessaire d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Pour une fonction $f_i(k)$ où i définit l'indice de bande, la valeur moyenne est:

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} f_i(k) dk \quad (2.31)$$

soit Ω_{cell} le volume de la maille primitive dans l'espace réel et $(2\pi)^d / \Omega_{cell}$ le volume de la zone de Brillouin.

Concernant les semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées à l'aide d'un échantillonnage des points k . Dans ce cas, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. Plusieurs procédures d'élection existent pour ces points. Particulièrement celles de Baldereschi [19], Chadi et Kohen [20] et Monkhorst et Pack [21] comme les plus fréquemment utilisées.

[1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in Electronic States and Optical Transition in

Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).

- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self- consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* A140-1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45:566, 1980.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [11] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [12] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [13] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.

- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**:3865-3868, 1996.
- [16] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, "exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system," *Phys. Rev. A* **30**:2745, 1984.
- [17] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo simulations of solids," *Rev. Mod. Phys.* **73**:33-83, 2001.
- [18] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle Calculations in solids," *Solid State Physics*, **54**:1-218, 2000.
- [19] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**: 5212, 1972.
- [20] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**: 5747, 1973.
- [21] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**: 5188, 1976.

CHAPITRE III

Ondes planes et pseudopotentiels

III.1. Introduction

Dans le but d'avoir un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Mais, il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples, ceci permet de faciliter le développement théorique et le travail analytique. Qu'est ce qu'un bon ensemble de bases ?

L'une des solutions, la méthode qui consiste à estimer la forme des fonctions $\phi_{m,k}^j$ dans le problème concerné, ce qui revient à utiliser une base de fonctions qui lui soient similaires et quelques-unes de ces fonctions permettent de bien décrire la fonction d'onde. Cette fonction est appelée base biaisée. Mais celle-ci n'est pas une approche adéquate, car dans la majorité des cas elle aboutit à une mauvaise description des fonctions propres. Donc, il est préférable d'utiliser des bases non biaisées et néanmoins efficaces.

III.2. Sélection de la base pour les fonctions d'onde

Considérant leurs simplicités, les ondes planes s'avèrent un choix judicieux, elles sont spécialement appropriées pour les systèmes périodiques et leurs transformées de Fourier donnent une dérivation simple du théorème de Bloch. L'équation (2.29) devient :

$$\sum_{m'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(G_m - G_{m'}) \right] C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (3.1)$$

Les fonctions propres de l'équation de Schrödinger (3.1) s'écrivent :

$$\psi_{i,k}(r) = \sum_m C_{i,m}(k) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(k + G_m).r) = \exp(ik.r) \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,k}(r) \quad (3.2)$$

où $\Omega = N_{cell} \Omega_{cell}$ et

$$u_{i,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m C_{i,m}(k) \exp(iG_m \cdot r) \quad (3.3)$$

où G_m et $G_{m'}$ sont des vecteurs du réseau réciproque et k un vecteur de la zone de Brillouin.

Les fonctions d'onde $\psi_{i,k}(r)$ doivent être orthogonales, ce qui implique que $u_{i,k}(r)$

doivent l'être dans une maille primitive. Analytiquement ceci s'écrit :

$$\frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{cell} u_{i,k}^*(r) u_{i',k}(r) dr = \sum_m C_{i,m}^*(k) C_{i',m}(k) = \delta_{i,i'} \quad (3.4)$$

Du point de vue théorique un tel développement nous permet de résoudre les équations de Kohn Sham, seulement, en pratique deux choix s'interposent. D'une part; il y a un nombre infini de vecteurs dans le réseau réciproque, d'autre part les vecteurs k appartenant à la ZB sont aussi en nombre infini, donc il y a également un nombre infini d'états propres de l'Hamiltonien. Mais, les coefficients $C_{i,m}$ pour les ondes planes ayant de petites énergies cinétiques $(\hbar^2 / 2m) |k + G_m|^2$ sont typiquement plus importantes que celles aux plus grandes énergies. Il est donc nécessaire de faire un échantillonnage dans le développement

en ondes planes, de ce fait seules les ondes planes vérifiant :

$$(\hbar^2 / 2m) |k + G_m|^2 \leq E_{cut} \quad (3.5)$$

sont incluses dans l'ensemble de base. Le nombre d'ondes planes prises en compte dans le calcul est donc :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (3.6)$$

N_k est le nombre de vecteurs à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

L'utilisation d'une base d'ondes planes a des avantages et des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes on note les points suivants :

- Tout l'espace est traité de la même façon car la base est non biaisée.
- Elle est complète.
- Il y a un seul critère de convergence (E_{cut}).
- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace k .
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques.

Parmi les points négatifs de cette base sont :

Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.

- L'espace vide est traité de la même façon (coût) que les régions d'intérêt.

Les points positifs de cette base parlent d'eux-mêmes. Les trois premiers expliquent qu'il est possible de s'assurer que la base soit adéquate pour un calcul, en augmentant le nombre d'ondes planes jusqu'à obtenir une convergence sur le paramètre voulu. D'une autre façon cette base ne dépend que de l'énergie de l'électron libre à laquelle est assimilée l'onde plane ayant l'énergie E_{cut} . La simplicité mathématique des ondes planes nous permet l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT), ce qui rend leur utilisation d'une très grande efficacité. Il est aussi important de préciser dans ce contexte, l'originalité de la nature des ondes planes, le fait que leur indépendance des positions atomiques fait que les forces ne dépendent pas de la base utilisée, ce qui écarte l'existence des forces de Pulay.

L'utilisation de cette base s'élargit à de nombreux problèmes, tels que les systèmes contenant un point défaut ou dans le cas des molécules isolées [22], nécessitant de prendre en compte quelques précautions. A cause des conditions aux limites périodiques, il est nécessaire d'adopter des supercellules très larges pour minimiser les effets produits par les interactions pourrai se produire entre les molécules.

Informatiquement parlant, le premier point négatifs parait très sérieux. Pour décrire les oscillations rapides des fonctions d'onde proche du noyau, rattaché aux contraintes d'orthogonalité des fonctions d'onde, une énergie énorme E_{cut} est nécessaire.

Mais le point négatif reste dans l'augmentation rapide du temps et de la mémoire utile aux calculs, produit par le nombre important des coefficients $C_{i,m}$. Aucune différence n'est faite entre les régions où la densité électronique est importante et les régions presque vides, d'où l'utilisation non optimisé des ressources.

Le grand problème quant à l'utilisation de cette base, est dans la lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur. Cette région est en fortement écrantée par les électrons, or ces électrons ont un comportement identique à ceux d'un atome libre. C'est pourquoi ce problème peut être dépassé en substituant le potentiel dans cette région par un "pseudo-potentiel" désignant les électrons du cœur et les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, pour que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceux qui rend une meilleur efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés en minimisant les ressources systèmes.

III.3. L'approximation du pseudopotentiel

Comme la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur, dû au fort potentiel ionique dans cette région. Ces oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, Donc application de principe d'exclusion. Remplacer un problème par un autre est l'idée fondamentale du "pseudopotentiel". L'application nécessaire dans la structure électronique, est de remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets des électrons du cœur très liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. La majorité des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome isolé impliquant tous les électrons (AE calculations) puis utilisés pour ressortir les propriétés des électrons de valence dans le cas des molécules ou des solides. Un potentiel, une fonction d'onde de valence et les pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure (1).

Le pseudopotentiel est construit de préférence, des propriétés de diffusion ou les déphasages pour la pseudo-fonction d'onde qui sont identiques aux propriétés de diffusion de l'ion et des électrons du cœur pour les fonctions d'onde de valence. Ceci de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœuds radiaux dans la région du cœur. Pour chaque nœud, où les fonctions de valence possèdent dans la région du cœur, le déphasage total produit par l'ion et les électrons du cœur sera plus grand de π que celui produit par l'ion et les électrons de valence dans la même région. A l'extérieur de la région du cœur les deux potentiels sont semblables.

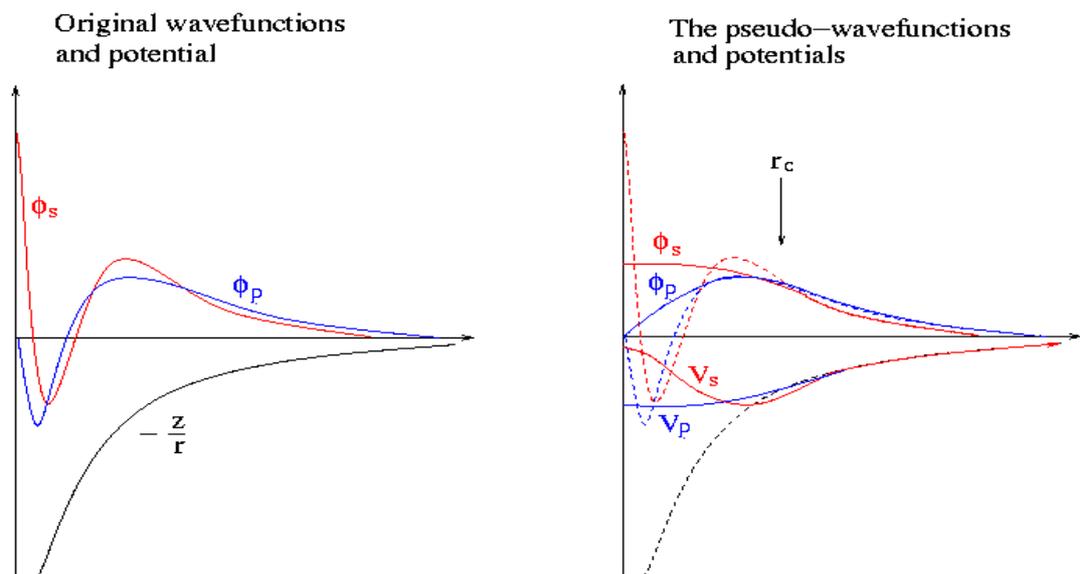


Figure. 1: Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudopotentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par r_c .

Le déphasage produit par l'ion est spécifique pour chaque composante du moment angulaire des fonctions d'onde de valence, donc la diffusion par les pseudopotentiels doit être dépendante du moment angulaire. La forme générale d'un pseudopotentiel devient :

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (3.7)$$

$|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_l le pseudopotentiel pour le moment angulaire l . L'application de cet opérateur sur la fonction d'onde la décompose en harmoniques sphériques, chacune est multipliée par le pseudopotentiel ψ_l^{PS} .

Un pseudopotentiel qui se sert du même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire des fonctions d'onde, est désigné un pseudopotentiel local qui est uniquement en fonction de la distance du noyau. L'utilisation d'un pseudopotentiel local, est possible en multipliant arbitrairement les déphasages pour chaque état du moment angulaire, mais il y a des limites dans l'ajustement des déphasages pour les différents états du moment angulaire tout en préservant la douceur et la faiblesse des pseudopotentiels. Sans cette dernière particularité du pseudopotentiel, il est difficile de développer les fonctions d'onde en utilisant un nombre raisonnable d'ondes planes.

III.3.1. Pseudopotentiel empirique (EPM)

Malgré l'idée générale du pseudopotentiel qui a été adoptée durant de nombreuses années[23-25], et des modèles de potentiel proches de ceux utilisés dans de travaux récents ont été appliqués dans le cas des solides pas plus tard que 1930 [24,25], l'utilisation moderne des pseudopotentiels a commencé dans les travaux de Phillips et Kleinman [26] et Antoncik [27,28] (PKA). Ces auteurs ont prouvé que la structure de bandes des métaux et semi-conducteurs *SP* (*SP-bonded*) peut être bien décrite à l'aide de quelques coefficients. En les ajustant

aux valeurs expérimentales, ces coefficients peuvent permettre l'évaluation de plusieurs propriétés telles que la structure de bandes, la masse effective, l'énergie de la bande interdite, les propriétés optiques, etc. La méthode du pseudopotentiel empirique a été expliquée en détail dans les revues de Heine et Kohen [29,30] et dans le livre "Pseudopotentials in the

Theory of Metals” par Harrison [31]. Cette méthode représente plus qu’une procédure d’ajustement à l’expérience, sur les bases d’approximation où l’on considère que le potentiel total est une somme de potentiels sphériques de formes analytiques et transférables entre plusieurs structures (systèmes). Cette approximation a été testée dans différents cas fournissant, au minimum, des résultats semi quantitatifs. La méthode du pseudopotentiel empirique peut être appliquée dans le cas des propriétés telles que les interactions électron-phonon [32], ou la maille déformée est considérée comme une structure différente.

La simplicité de la méthode EPM, permet de faire des calculs non faisables utilisant les pseudopotentiels *ab initio*. En plus l’avantage de disposer d’une représentation analytique, permet son utilisation pour n’importe quelle structure. Exemple, son application aux films [33], "points quantiques" formés par des milliers d’atomes [34,35] a été élaborée en utilisant des méthodes itératives.

III.3.2. Pseudopotentiel à norme conservée (NCP)

Les pseudopotentiels produits par un calcul sur les atomes sont nommés “*ab initio*” car ils ne sont pas ajustés à l’expérience. Le concept "norme conservée" prend une place spécifique dans le développement des pseudopotentiels *ab initio*, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l’énergie totale, l’énergie d’échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu’à l’extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d’onde et les fonctions d’onde réelles doivent être semblables. Cette particularité ne s’applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur magnitude A , de manière qu’elles génèrent la même densité de charge.

A l'inverse de l'approche PKA (fonction, potentiel [26] et fonction [27,28]) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\tilde{\psi}_i^v(r)$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, les pseudo-fonctions à norme conservée $\psi^{PS}(r)$ sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Dans l'application des pseudopotentiels aux systèmes complexes, comme les molécules, clusters, solides...etc. les pseudo-fonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

$$\langle \psi_i^{\sigma,ps} | \psi_j^{\sigma',ps} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (3.8)$$

Ainsi les équations de Kohn Sham ont la forme

$$(H_{KS}^{\sigma,ps} - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^{\sigma,ps}(r) = 0, \quad (3.9)$$

a) Condition de la « norme conservée »

Les principales caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel "ab initio" telles qu'elles ont été proposées par Hamann, Schlüter et Chiang. 1979 [36] sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon R_c (à l'extérieur de la région du cœur).

La dérivée logarithmique au rayon R_c est la même pour les deux types de fonctions d'onde.

- L'intégrale de la charge aux limites de R_c est la même pour chacune des fonctions.

- la fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

Dés les deux premiers points, on constate spécifiquement que le pseudopotentiel à norme conservée vaut le potentiel atomique à l'extérieur de la région du cœur (de rayon R_c). Le troisième point est valable du moment que la fonction d'onde $\psi_l(r)$ et sa dérivée radiale $\psi_l'(r)$ sont continues à R_c pour tout potentiel lisse. La dérivée logarithmique D est définie par :

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv r\psi_l'(\varepsilon, r)/\psi_l(\varepsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\varepsilon, r) \quad (3.10)$$

Aux niveau de la limite de R_c le pseudopotentiel et la pseudo orbitale radiale $\psi^{ps}(r)$ change de leurs équivalents dans le cas tout électron, mais le 4^{ème} point impose que l'intégrale de la charge

qui s'écrit :

$$Q_l = \int_0^{R_c} r^2 |\psi_l(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} \phi_l(r)^2 dr, \quad (3.11)$$

soit semblable pour ψ_l^{ps} (ou ϕ_l^{ps}) comme pour l'orbitale radiale ψ_l (ou ϕ_l) pour un état de valence. La conservation de Q_l assure que :

- (a) La totalité de la charge dans la région du cœur est correcte.
- (b) La pseudo orbitale normalisée est identique à la vraie orbitale au-delà de R_c .

En appliquant aux molécules ou aux solides, ces conditions assurent que le pseudo orbital normalisé soit correcte dans la région extérieure à R_c (région interstitielle) et que le potentiel au-delà de R_c soit correct. Le 5^{ème} critère constitue une étape primordiale dans la

construction d'un bon pseudopotentiel. Ceci peut être produit dans un environnement simple comme un atome sphérique puis utilisé dans un autre plus complexe. Pour une molécule ou un solide les fonctions d'onde et les valeurs propres changent, donc un pseudopotentiel qui satisfait le 5^{ème} critère sera capable de régénérer ces changements à l'ordre linéaire dans le changement du potentiel auto cohérent.

Hamann, Schlüter et Chiang [36] et autres [37,38] ont présenté que le 5^{ème} critère est impliqué par le 4^{ème}. La condition "norme conservée" peut être générée directement suivant la dérivation de Shirley et al. [39] selon la relation introduite par Luders [40].

L'équation radiale d'un système (ion ou atome) sphérique peut être décrite par :

$$-\frac{1}{2}\phi_l''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) - \varepsilon \right] \phi_l(r) = 0, \quad (3.12)$$

ϕ_l'' représente la dérivée seconde par rapport à r . On définit la variable $x_l(\varepsilon, r)$ tel que :

$$x_l(\varepsilon, r) \equiv \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) = \frac{1}{r} [D_l(\varepsilon, r) + 1] \quad (3.13)$$

$$(3.12) \text{ devient : } x_l'(\varepsilon, r) + [x_l(\varepsilon, r)]^2 = \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[V(r) - \varepsilon] \quad (3.14)$$

En dérivant cette équation par rapport à l'énergie nous obtenant

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l'(\varepsilon, r) + 2x_l(\varepsilon, r) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -1 \quad (3.15)$$

En fusionnant ceci avec la relation valide pour chaque fonction $f(r)$ et chaque l

$$f'(r) + 2x_l(\varepsilon, r) f(r) = \frac{1}{\phi_l(r)^2} \frac{\partial}{\partial r} [\phi_l(r)^2 f(r)], \quad (3.16)$$

En multipliant par $\phi_l(r)^2$ et en intégrant, on obtient à un rayon R

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -\frac{1}{\phi_l(R)^2} \int_0^R \phi_l(r)^2 dr = -\frac{1}{\phi_l(R)^2} Q(R), \quad (3.17)$$

Cette relation correspond (en termes de dérivée logarithmique) à

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, r) = -\frac{R}{\phi_l(R)^2} \int_0^R \phi_l(r)^2 dr = -\frac{1}{\phi_l(R)^2} Q(R), \quad (3.18)$$

Si ϕ_l^{PS} a la même magnitude que la fonction ϕ_l (tous électrons) au rayon R_c et respecte le principe de la conservation de norme (Q_l est la même), cela implique que la première dérivée (par rapport à l'énergie) de $x_l(\varepsilon, r)$ et $D_l(\varepsilon, r)$ sera identique que celle de la vraie fonction d'onde (tout électron). Sur les mêmes bases, le pseudopotentiel à norme conservée identique au déphasage que celui dans le cas tout électron à un ordre linéaire en énergie autour de ε_l choisi.

b) Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique

La première phase dans la génération des pseudopotentiels est un calcul tout électron dans lequel chaque état l, m est traité séparément. Sauf, le fait que le potentiel total soit calculé d'une manière auto cohérente pour la configuration atomique donnée, ainsi que l'approximation d'échange-corrélation utilisée. La phase suivante consiste à identifier les états de valence et à générer le pseudopotentiel $V_l(r)$ et les pseudo orbitales $\psi_l^{PS}(r) = r\phi_l^{PS}(r)$. Cette procédure change selon les approches distinctes, une étape préliminaire les unifie. Dans cette phase on trouve un pseudopotentiel total "écrané" agissant sur les électrons de valence dans l'atome, auquel on déduit la somme du potentiel de Hartree et celui d'échange-corrélation $V_{Hxc}^{PS}(r) = V_{Hartree}^{PS}(r) + V_{xc}^{PS}(r)$,

$$V_l(r) \equiv V_{l,total}(r) - V_{Hxc}^{PS}(r). \quad (3.19)$$

$V_{Hxc}^{PS}(r)$ est défini pour les électrons de valence dans leur pseudo orbitales. Il faut développer le pseudopotentiel ionique en une partie locale du potentiel (indépendant de l) et en termes non locaux.

$$V_l(r) = V_{local}(r) + \delta V_l(r). \quad (3.20)$$

Pour $r > R_c$ les valeurs propres et les orbitales doivent être les mêmes dans les deux cas pseudo et tout électron, et chaque potentiel $V_l(r)$ égale le potentiel tout électron local (indépendant de l) et $V_l(r) \rightarrow -\frac{Z_{ion}}{r}$ pour $r \rightarrow \infty$. Donc $\delta V_l(r) = 0$ pour $r > R_c$ et les effets dus au potentiel de coulomb sont inclus dans le potentiel local $V_{local}(r)$ tout le long.

Pour finir, l'opérateur semi local peut être écrit

$$\hat{V}_{SL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}|. \quad (3.21)$$

Même si on impose la conservation de norme, il y a toujours une liberté de choix de la forme de $V_l(r)$ dans la construction du pseudopotentiel.

Nous ne pouvons pas attribuer la notion "meilleur" à un seul pseudopotentiel pour un élément quelconque, par ce qu'il peut y avoir plusieurs "meilleur" choix, chacun étant optimisé pour une utilisation spécifique. En général, il y a deux facteurs qui nous permet de juger la pertinence d'un pseudopotentiel :

- La transférabilité et la précision mènent généralement au choix d'un rayon R_c petit et des potentiels durs, pour décrire au mieux les fonctions d'onde près du noyau.
- La douceur des pseudo-fonctions résultantes, conduit à la sélection d'un large rayon R_c et des potentiels doux (soft), afin de décrire les fonctions d'onde en utilisant moins de fonctions de base possible (ex. ondes planes).

Starkloff et Jouannopoulos (Jouannopoulos *et al.*1977[41], Starkloff et Jouannopoulos1977[42]) ont été les premiers à faire les tentatives pour construire ce type de pseudopotentiel. Ils ont introduit une classe de pseudopotentiels locaux, qui décrivent convenablement les énergies de valence et les fonctions d'onde de plusieurs atomes lourds.

La diffusion par l'ion du cœur est en générale, mieux décrite par un pseudopotentiel non local, ceci utilise différents potentiels pour chacune des composantes du moment angulaire de ces fonctions d'onde. Différents groupes (Redondo *et al.*1977[43] ; Hamann *et al.*1979[36] ; Zunger et Cohen. 1979 [44]; Christiansen *et al.*1979[45]; Kerker. 1980 [46]; Bachelet *et al.* 1982 [47] et Shirley *et al.* 1989 [39] ont introduit des pseudopotentiels non locaux de même type, qui ont fait leurs preuves. La méthode utilisée par Christiansen *et al.*1979[45] et Kerker. 1980 [46] qui définit une pseudo-fonction d'onde $\phi_l^{PS}(r)$, ayant les propriétés souhaités pour chaque l et ensuite à inverser l'équation de Schrödinger pour déterminer le potentiel $V_l(r)$ pour lequel $\phi_l^{PS}(r)$ est une solution d'énergie ε . La fonction d'onde vaut la vraie fonction au-delà de R_c et prend la forme d'une fonction analytique paramétrée à l'intérieur de la région du cœur. Le potentiel obtenu pour chaque l s'écrit :

$$V_{l,total}(r) = \varepsilon - \frac{\hbar}{2m_e} \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{\phi_l^{PS}(r)} \frac{d^2 \phi_l^{PS}(r)}{dr^2} \right]. \quad (3.22)$$

La forme analytique utilisée par Kerker est $\phi_l^{PS}(r) = e^{P(r)}$, $r < R_c$, avec $P(r)$ décrit par un polynôme de 4^{ème} degré, les coefficients du polynôme sont calculé en assumant la conservation de la norme et qu'en exigeant la suite de la première et la deuxième dérivées pour $r = R_c$. Troullier et Martin [48] ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique

de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

Les pseudo-fonctions de valence et le pseudopotentiel total, dans la construction des pseudopotentiels *ab initio*, sont très liés. Il est nécessaire donc de déterminer le pseudopotentiel (non écrané) correspondant pour chaque moment orbital l . Dans le cas où le potentiel d'échange-corrélation effectif est une fonction linéaire de la densité, l'équation (3.19) devient :

$$V_{l,total}(r) \equiv V_l(r) + V_{Hartree}([n^{PS}], r) + V_{xc}([n^{PS}], r), \quad (3.23)$$

où n^{PS} désigne une pseudo densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde. Ce développement est vrai pour le potentiel de Hartree, le fait que V_{xc} soit une fonctionnelle non linéaire de la densité (et peut être non locale) soulève des difficultés et des ambiguïtés [49,50].

c) Correction de cœur non-linéaire (NLCC)

Puisque la fonctionnelle d'échange-corrélation implique la densité et ses gradients à chaque point, l'opération précédente peut être effectuée en définissant le potentiel effectif d'échange-corrélation sous la forme suivante :

$$\tilde{V}_{xc}(r) = V_{xc}([n^{PS}], r) + [V_{xc}([n^{PS} + n^{core}], r) - V_{xc}([n^{PS}], r)]. \quad (3.24)$$

Le second terme de l'équation présente une correction de cœur (core correction) qui évolue de manière importante la transférabilité du pseudopotentiel [49]. Mais la

variation rapide de la densité de cœur n^{core} représente un inconvénient dans la méthode des ondes planes. Ce problème peut être surmonté en définissant une densité de cœur partielle plus lisse $n_{partial}^{core}(r)$ qu'on peut introduire dans (3.23). Sa forme originale a été proposée par Louie, Froyen et Cohen [49] :

$$n_{partial}^{core}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r}, & r < r_0, \\ n^{core}(r), & r > r_0, \end{cases} \quad (3.25)$$

où A et B sont déterminés à $r = r_0$, valeur pour laquelle n^{core} correspond à 1 à 2 fois $n^{valance}$

Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds,...) peuvent être pris en compte [51,47], mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures [52] qui sont rarement considérés.

d) Séparation de Kleinmann-Bylander

Kleinmann et Bylander (KB) [53] ont proposé la possibilité de construire un opérateur séparable du pseudopotentiel. Leur méthode est fondée sur la séparation totale des termes en r et r' dans $\delta V(r, r')$, en le considérant sous la forme $\sum_i f_i(r) g_i(r')$. KB ont remplacé les effets du terme semi local $\delta V_l(r)$ dans (3.20) par une meilleure approximation, utilisant un opérateur séparable $\delta \hat{V}_{NL}$, ré représentant ainsi le pseudopotentiel total sous la forme :

$$\hat{V}_{NL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} \frac{|\psi_{lm}^{ps} \delta V_l\rangle \langle \delta V \psi_{lm}^{ps}|}{\langle \psi_{lm}^{ps} | \delta V | \psi_{lm}^{ps} \rangle}, \quad (3.26)$$

Le second terme de l'équation $\delta \hat{V}_{NL}(r, r')$, à l'inverse de celui de (3.21), est totalement

non local, dans sa dépendance de θ , ϕ et r . $\delta\hat{V}_{NL}(r, r')$ agit de la même manière que $\delta V_l(r)$ sur les états atomiques de référence ψ_{lm}^{ps} et présente une excellente approximation dans le cas du solide ou des molécules. L'avantage de la forme séparable reste dans le fait que les éléments de matrice requièrent seulement les produits des opérations de projection,

$$\langle \psi_i | \delta\hat{V}_{NL} | \psi_j \rangle = \sum_{lm} \langle \psi_i | \psi_{lm}^{ps} \delta V_l \rangle \frac{1}{\langle \psi_{lm}^{ps} | \delta V | \psi_{lm}^{ps} \rangle} \langle \delta V \psi_{lm}^{ps} | \psi_j \rangle \quad (3.27)$$

A l'inverse des cas semi local où ils nécessaire de faire une intégrale radiale pour chaque paire de fonctions ψ_i et ψ_j . Permettant de réduire considérablement les ressources numériques.

L'avantage pratique qu'apporte la forme de Kleinman-Bylander n'est pas sans impacte. Son développement mène une étape supplémentaire qui, dans quelques cas, donnent des résultats non physiques. A l'inverse de la forme semi locale, la forme totalement séparable du pseudopotentiel peut produire la création d'états artificiels dits "fantômes" [54], spécialement dans le cas où $V_{local}(r)$ est attractif et $\delta V_l(r)$ est répulsif où il est possible d'apparaître des états fantômes à faibles énergies. Dans ce cas, des mesures supplémentaires sont à prendre en considération. Plusieurs approches ont été avancées afin d'aboutir à une forme généralisée [39], [55,56] de celle de Kleinman- Bylander.

Le théorème de Hohenberg et Kohn, par conséquent les équations de Kohn-Sham, ont été élaborés seulement dans le cas d'un potentiel effectif local, nécessitant de généraliser la théorie dans le cas du pseudopotentiel non-local. Ce point a été éclairci dans le travail de Pickett [51], ainsi que l'expression généralisée de l'énergie totale (LDA) appropriée au pseudopotentiel non-local [57,58].

III.3.3. Pseudopotentiels de Vanderbilt (USPP)

L'importance spécifique du pseudopotentiel utilisé est conditionnée par deux paramètres importants, la transférabilité et la précision d'un côté et la douceur (smoothness) d'un autre. Les pseudopotentiels à norme conservée remplissent le rôle de la précision, mais ceci au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'onde résultantes. Leurs efficacités de ces derniers sont compromises dans certains cas. spécialement quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonction de base est utile à leurs développements. Une approche différente connue sous le nom de « pseudopotentiel ultra doux », garantie la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui garantie la description des variations abruptes de la densité.

La transformation établie par Blöchl [55] et Vanderbilt [56], réécrit le potentiel non local sous une forme nécessitant des fonctions d'onde lisses $\tilde{\phi} = r\tilde{\psi}$ (qui ne vérifient pas la condition de la norme conservée). Dans le schéma proposé par Vanderbilt (Pour des raisons de simplification les indices ps, l, m sont retirés des équations), l'équation de normalisation (3.11) est réécrite :

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} \Delta Q_{s,s'}(r) dr, \quad (3.28)$$

avec

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r) \phi_{s'} - \tilde{\phi}_s^*(r) \tilde{\phi}_{s'}(r). \quad (3.29)$$

On définit un nouveau potentiel non local agissant sur $\tilde{\psi}_{s'}$ par :

$$\delta\tilde{V}_{NL}^{US} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} |\beta_s\rangle\langle\beta_{s'}|, \quad (3.30)$$

avec

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'} \Delta Q_{s,s'}. \quad (3.31)$$

Pour chaque état atomique de référence s , les fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ sont des solutions au problème de valeurs propres généralisé

$$[\hat{H} - \varepsilon_s \hat{S}] \tilde{\psi}_s = 0, \quad (3.32)$$

avec $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{local} + \delta\hat{V}_{NL}^{US}$ et \hat{S} un opérateur de recouvrement,

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} |\beta_s\rangle\langle\beta_{s'}|, \quad (3.33)$$

différent de la matrice identité \hat{I} uniquement près du noyau.

L'avantage lié à la relaxation de la condition "norme conservée" $\Delta Q_{s,s'} = 0$, reste dans le fait que les pseudo-fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ peuvent être formées séparément, seulement avec la contrainte $\tilde{\psi}_s(R_c) = \psi_s(R_c)$. Cette résolution permet de choisir un rayon R_c plus large que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée, tout en sauvegardant la précision souhaité en ajoutant les fonctions auxiliaires $\Delta Q_{s,s'}(r)$ ainsi que l'opérateur de recouvrement \hat{S} .

Dans des calculs qui implique des pseudopotentiels ultra doux (USPP) la condition de normalisation des fonctions propres s'écrit

$$\langle\tilde{\psi}_i|\hat{S}|\tilde{\psi}_{i'}\rangle = \delta_{i,i'}, \quad (3.34)$$

et la densité électronique de valence est définie par

$$n_v(r) = \sum_i^{occ} \tilde{\psi}_i^*(r) \tilde{\psi}_i(r) + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r), \quad (3.35)$$

où

$$\rho_{s,s'} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \psi_i \rangle. \quad (3.36)$$

La résolution au problème revient à minimiser l'énergie totale

$$E_{totale} = \sum_i^{occ} \langle \tilde{\psi}_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} | \beta_s \rangle \langle \beta_{s'} | \tilde{\psi}_i \rangle + E_{Hartee} [n_v] + E_{II} + E_{xc} [n_v]. \quad (3.37)$$

Par comparaison pseudopotentiel à norme conservée, Le pseudopotentiel ultra doux ramène une nette amélioration en terme de précision et de douceur des fonctions d'onde. Cependant cette méthode augmente la complique le problème et rend les calculs très coûteux.

En passant en revue la description générale de la méthode *ab initio* principalement utilisée dans ce travail, basée sur la DFT, combine l'utilisation d'ondes planes comme base de développement des fonctions d'onde ainsi que l'approximation du pseudopotentiel qui rend l'utilisation de ce type de base plus aisée. Cette méthode représente un choix intelligent car elle a prouvé son efficacité à décrire un ensemble varié de problèmes physiques. Dans cette liste on trouve l'étude de surfaces, interfaces, phonons, défauts, etc. même si la symétrie cristalline soit rompue dans ces systèmes, les ondes planes restent une base non moins efficace. L'effort principal à fournir dans ce cas est de créer une périodicité artificielle qui n'est autre que la construction de supercellules assez larges, capables de renouer avec le problème. La complexité ainsi que le coût d'un calcul *ab initio* (DFT) augmentent approximativement avec le nombre des électrons puissance trois (n_e^3). À ce jour,

des systèmes impliquant quelques dizaines d'atomes de type différent peuvent être simulés aisément sur des grandes stations de calcul. Cependant des supercellules plus larges qui contiennent des milliers de particules nécessitent l'utilisation d'architectures parallèles fournissant les ressources de mémoires utiles.

- [22] J. D. Joannopoulos, P. Bash, and A. Rappe, *Chemical Design Automation News* 6, No.8, 1991.
- [23] E. Fermi, "Displacement by pressure of the high lines of the spectral series," *Nuovo Cimento* 11:157, 1934.
- [24] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," *J. Chem. Phys.* 3:61, 1935.
- [25] H. Hellmann, "Metallic binding according to the combined approximation procedure," *J. Chem. Phys.* 4:324, 1936.
- [26] J. C. Phillips, and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.* 116:287, 1959.
- [27] E. Antoncik, "A new formulation of the method of nearly free electrons," *Czech. J. Phys.* 4 :439, 1954.
- [28] E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," *J. Phys. Chem. Solids* 10:314, 1959.
- [29] V. Heine, in solid state physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, *Academic, New York*, 1970, p. 1.
- [30] M. L. Cohen and V. Heine, in solid state physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, *Academic, New York*, 1970, p. 37.
- [31] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York, 1966.
- [32] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, *Springer-Verlag, Berlin*, 1996.
- [33] S. B. Zhang, C.-Y. Yeh, and A. Zunger, "Electronic structure of semiconductor quantum films," *Phys. Rev. B* 48:11204-11219, 1993.
- [34] L. W. Wang and A. Zunger, "Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots," *J. Chem. Phys.* 48:2394-2397, 1994.

- [35] L. W. Wang, J. Kim, and A. Zunger, “Electronic structures of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. B* 59:5678-5687, 1999.
- [36] Hamann, D. R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43: 1494, 1979.
- [37] Christiansen P. A., Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, 1979, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450.
- [38] M. Krauss and W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35:357, 1984.
- [39] Shirley, E. L., D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 40: 3652, 1989.
- [40] G. Lüders, “Zum zusammenhang zwischen S-Matrix und Normierungsintegressen in der Quantenmechanik,” *Z. Naturforsch.* 10a:581, 1955.
- [41] Joannopoulos, J. D., T. Starkloff, and M. A. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* 38: 660, 1977.
- [42] Starkloff, T., and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16: 5212, 1977.
- [43] Redondo, A., W. A. Goddard III, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* 15: 5038, 1977.
- [44] Zunger, A., and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 20, 4082, 1979.
- [45] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450, 1979.
- [46] Kerker, G., *J. Phys. C* 13: L189, 1980.
- [47] Bachelet, G. B., D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26: 4199, 1982.
- [48] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient Pseudopotentials for plane wave calculations,” *Phys. Rev. B* 43:1993-2006, 1991.
- [49] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:1738-1742, 1982.
- [50] E. Engel, A. Hock, R. N. Schmid, R. M. Dreizler, and N. Chetty *Phys. Rev. B* 64:125111-125122, 2001.
- [51] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports* 9:115, 1989.
- [52] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 34:2920, 1986.
- [53] L. Kleinmann and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48:1425-1428, 1982.

[54] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 44:8503, 1991.

[55] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 41:5414-5416, 1990.

[56] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41:7892, 1990.

CHAPITRE IV

Modélisation et Simulation

1. IV. Modélisation et simulation

Une modélisation moléculaire se définit comme un modèle de potentiel qui décrit un système moléculaire. Cette modélisation nous permet de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle moléculaire. Elle exprime l'énergie potentielle d'un système de N particules comme une addition de modèle de potentiel dépendant des coordonnées d'un, deux ou trois d'atomes, etc.

Les interactions entre les molécules sont simplifiées par un modèle à représentation graphique de la géométrie. Dans le point qui suit nous verrons le détail du choix de modèle. La simulation consiste à mieux comprendre l'évolution d'un système de particules. La qualité de la trajectoire de simulation est en fonction du choix du potentiel.

IV.1. Différents modèles de potentiel

L'énergie totale du système est une énergie potentielle qui décrit les interactions intermoléculaires (qui implique des atomes non-liés par des liaisons explicites) et les interactions intramoléculaires (qui impliquent des atomes liés directement par des liaisons explicites) :

$$U_{Totale} = U_{Intramoléculaire} + U_{Intermoléculaire} \quad (4.1)$$

Un champ de force est un modèle mathématique qui schématise un ensemble de potentiels et de paramètres qui nous permet d'expliquer l'énergie potentielle d'un système d'atomes. La description correcte du champ de force, dépend de la qualité du résultat des simulations numériques en faisant la comparaison avec les valeurs expérimentales.

IV.1.1. Les interactions intramoléculaires

Les interactions intramoléculaires signifient les interactions entre atomes liés par des liaisons covalentes. Elles décrivent l'élongation des liaisons, la déformation des angles de valence et les torsions pour les angles dièdres et impropres. Il y a donc, quatre termes qui interviennent :

$$U_{\text{Intramoléculaire}} = U_{\text{élongation}} + U_{\text{pliage}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{impropre}} \quad (4.2)$$

IV.1.1.1. Elongation des liaisons (deux corps)

On utilise un terme quadratique pour les interactions d'élongation des liaisons :

$$E_{\text{Elongation}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{\text{élong}} (r - r_0)^2 \quad (4.3)$$

où $k_{\text{élong}}$ représente la constante d'élongation pour la liaison considérée (en $\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^{-1}$), r est la distance de séparation entre deux atomes, r_0 est la longueur de liaison d'équilibre.

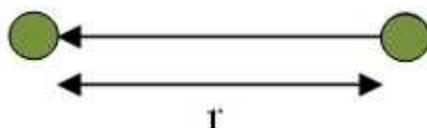


Figure 4.1. Schéma des interactions intramoléculaires à deux corps (Élongation)

Plusieurs formes ressortent de potentiels qui ont été proposées et utilisées pour décrire les interactions à deux corps. Par exemple le potentiel de Buckingham, son expression est définie sous la forme de :

$$U_{Buckingham} = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (4.4)$$

Où A, ρ et C sont les paramètres du potentiel et r est la longueur de la liaison entre les ions i et j.

IV.1.1.2 Déformation des angles valence (trois corps)

On choisit un terme harmonique pour décrire l'interaction à trois corps :

$$U_{Pliage} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} k_{\text{pliage}} (\theta - \theta_0)^2 \quad (4.5)$$

où k_{pliage} est la constante de pliage (en kcal.mol⁻¹), θ est l'angle de valence entre deux liaisons et θ_0 est l'angle de valence de liaison à l'équilibre.

Il peut être représenté sous une forme harmonique équivalente :

$$U_{Pliage} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} k'_{\text{pliage}} (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (4.6)$$

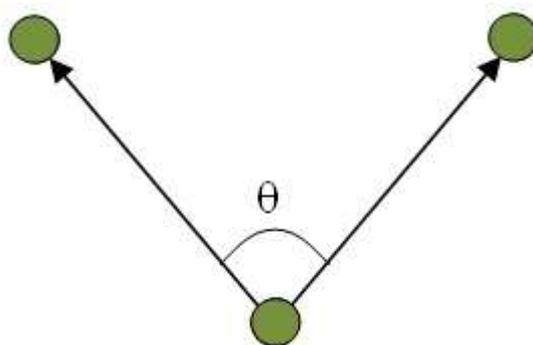


Figure 4.2. Représentation des interactions intramoléculaires à trois corps (angle de valence)

IV.1.1.3 Torsions, déformation des angles dièdres

Le terme correspond à la rotation d'une liaison selon l'angle dièdre ω formé par quatre atomes, prenant la forme qui suit :

$$U_{Torsion} = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (4.7)$$

V_n est un terme d'énergie (kcal.mol^{-1}), ω (en°) désigne l'angle de torsion, γ est le facteur de phase (en°) représentant l'angle où l'énergie de torsion passe par un minimum, et n est le terme de multiplicité qui détermine le nombre de minima de la fonction lorsque l'angle tourne de 360° .

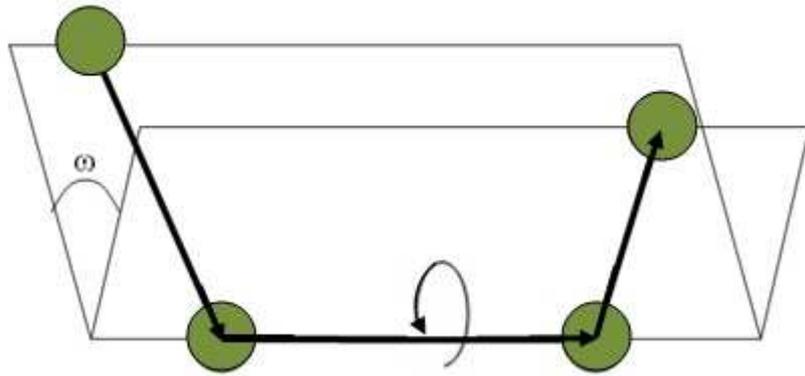


Figure 4.3. Schéma des interactions intramoléculaires à quatre corps (angles dièdres –torsion)

IV.1.1.4. Déformation des angles dièdres « impropres »

La déformation des angles dièdres « impropres » est décrite par la même expression que celle utilisée pour les angles dièdres (équation 4.7). Un angle impropre est défini par 3 atomes dans un même plan, rattaché à un quatrième atome dans l'espace, ayant un angle ω avec ce plan.

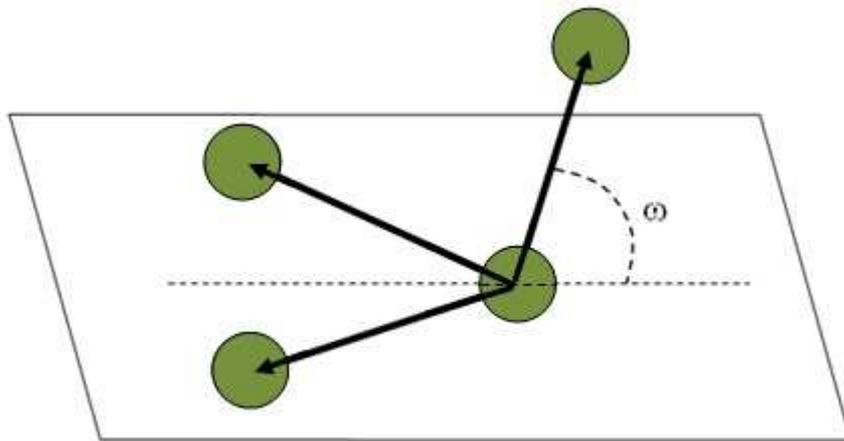


Figure 4.4. Schéma des interactions intramoléculaires à 4 corps (angles dièdres –impropres-)

Pour trouver les constantes de ces potentiels, longueur et angle, soit d'une manière expérimentale, soit par des calculs en mécanique quantique.

IV.1.2 Les interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires impliquent les interactions entre les atomes d'une même molécule séparés par plus de deux liaisons, ou entre les atomes de différentes molécules. Elles ressortent essentiellement les interactions électrostatiques et de van der Waals.

$$U_{\text{Intramoléculaire}} = U_{\text{électrostatique}} + U_{\text{van der Waals}} \quad (4.8)$$

IV.1.2.1 Interactions électrostatiques (à longue portée)

Les interactions électrostatiques entre deux atomes i et j sont calculées par la loi de Coulomb comme une somme d'interactions entre des paires de charges ponctuelles:

$$U_{\text{électrostatique}} = \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.9)$$

Où ϵ_0 représente la permittivité du vide, q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j . r_{ij} (en Å) est la distance entre les deux atomes i et j et N_a , N_b le nombre de charges ponctuelles.

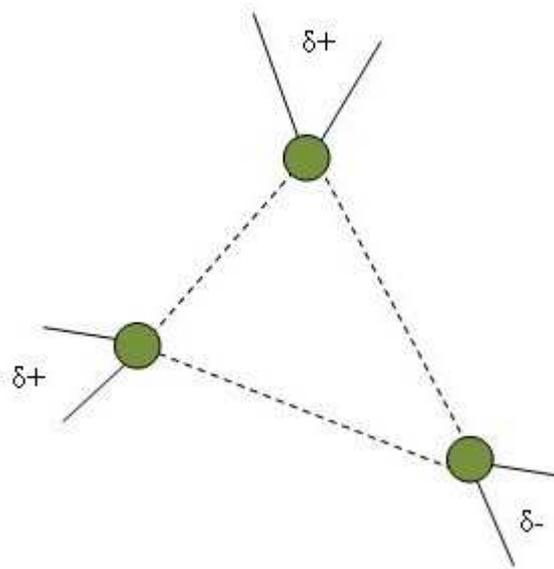


Figure 4.5. Schéma des interactions intermoléculaires (interaction électrostatique)

IV.1.2.2 Interactions de van der Waals (à courte portée)

Les interactions de Van der Waals sont exprimées en deux termes: un terme répulsif et un terme attractif.

Les forces répulsives sont les plus locales et les plus intenses, leur portée est très courte. Elles décrivent les forces d'échanges qui empêchent les électrons d'occuper la même région de l'espace. Quand la distance r qui sépare les deux atomes diminue, l'énergie de répulsion évolue rapidement. Elle est exprimée par une fonction exponentielle:

$$U_{rep}^{VdW}(r) = \lambda \exp(-\alpha r) \quad (4.10)$$

Ou par une autre forme de fonction en $1/r$:

$$U_{rep}^{vdW}(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad (4.11)$$

n à comme valeur allant de 9 à 16.

Le deuxième terme désigne les forces de dispersion de London (terme attractif). L'énergie de dispersion peut être représentée par une relation de la forme:

$$U_{attractif}^{vdW}(r) = -Cte \times \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (4.12)$$

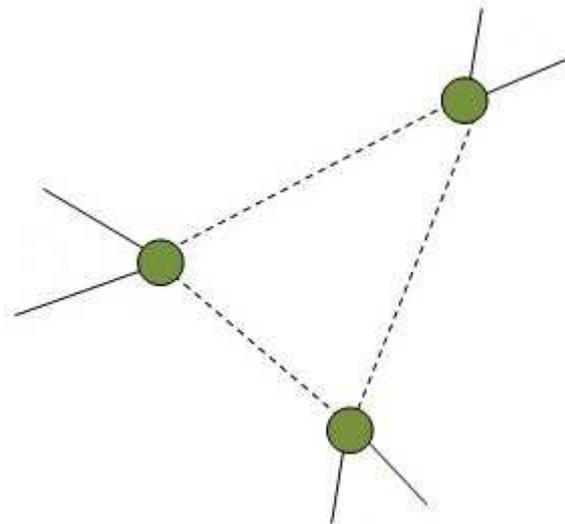


Figure 4. 6. Représentation des interactions intermoléculaires (interaction de type van der Waals)

Les fonctions les plus connues dans le potentiel, c'est la fonction de Lennard-Jones 12-6 est parmi les de type Van der Waals. Son expression est définie par les deux énergies de dispersion et de répulsion:

$$U_{ij}^{vdW-LJ12-6}(r) = U_{rep} + U_{attract} = \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.13)$$

Avec r_{ij} (en Å) est la distance entre les deux atomes i et j , ϵ_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de Lennard-Jones pour l'interaction entre les atomes i et j , ϵ_{ij} représente ainsi le minimum de l'énergie potentielle, ce qui implique l'interaction la plus stable (c'est la profondeur du puits du potentiel à la distance σ_{ij}). σ_{ij} est la distance d'équilibre de séparation atomique où l'énergie entre deux atomes est nulle.

Les valeurs ϵ_{ij} et σ_{ij} sont obtenues à partir des règles de combinaison de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.14)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad (4.15)$$

Dont σ_{ii} , σ_{jj} , ϵ_{ii} et ϵ_{jj} sont les paramètres du potentiel Lennard-Jones d'interaction entre deux atomes de même type. Le schéma 4.7 montre ce potentiel en fonction de r .

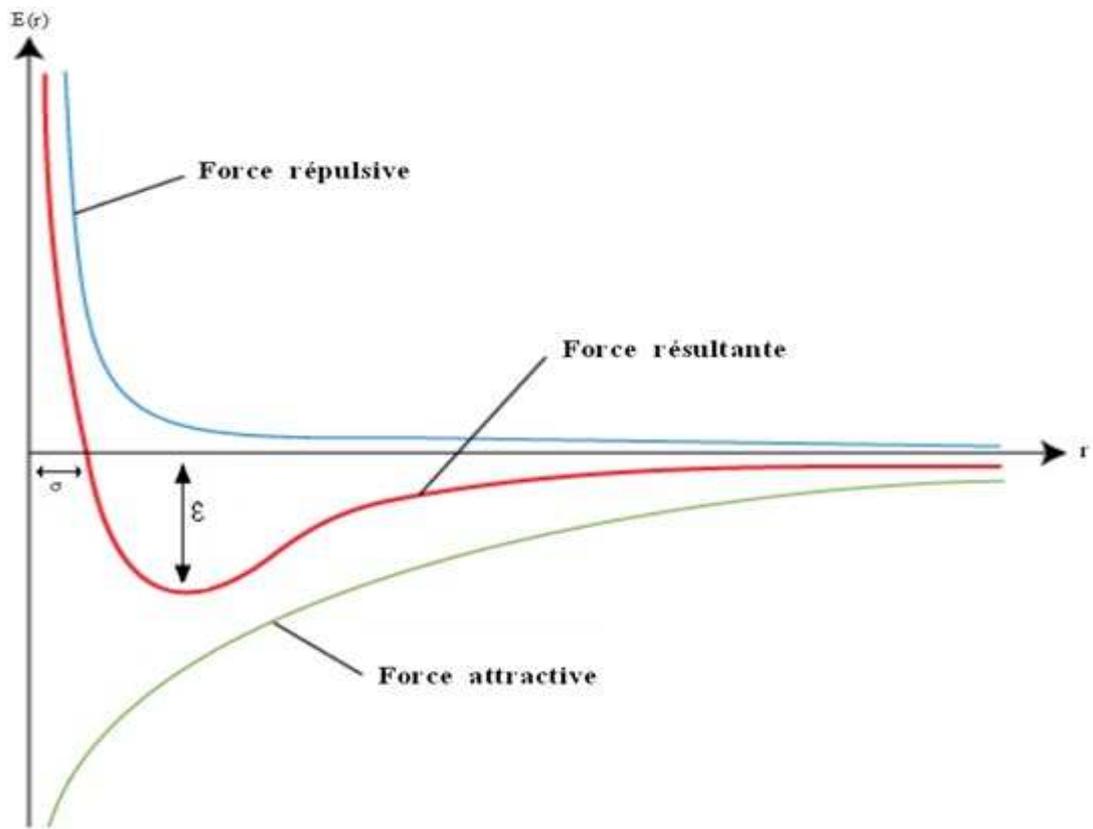


Schéma 4.7. Potentiel de Lennard-Jones.

IV.2. Ajustement et minimisation d'énergie

IV.2.1. Introduction

Pour réaliser la simulation numérique sur une structure, nous devons d'abord trouver les différents potentiels qui régissent les liaisons interatomiques de notre structure; ensuite on ajustera ces paramètres de potentiel afin d'avoir une structure stable avec l'énergie la plus faible. Les différents potentiels et méthodes d'ajustement sont décrits ci-dessous.

IV.2.2. Définition du potentiel

Les simulations développées initialement par Rohl et al. [1] utilisent un modèle potentiel pour la calcite. Ce modèle est basé sur la modification de la description des solides du modèle de Born, celui-ci considère le matériau ionique comme une collection des points d'ions avec des forces électrostatiques à courte portée qui s'exercent entre eux. Un potentiel intermoléculaire O-O Buckingham et un potentiel intramoléculaire O-O Buckingham sont dans ce cas utilisés. Un terme de trois corps O-C-O et un potentiel de torsion O-C-O-O simulent les interactions supplémentaires dans les anions moléculaires CO_3^{-2} .

Afin de reproduire de manière plus précise les fréquences de vibration, une forme fonctionnelle plus étendue de la constante du ressort du noyau/coquille d'oxygène de quatrième ordre a été utilisée. L'introduction d'une constante de force anharmonique de quatrième ordre, pour l'énergie hors plan du carbone présent dans l'anion, conduit à l'ordre correct des structures moléculaires.

Modèle de coquille (noyau/coquille):

Le modèle utilisé pour décrire les effets de couplage entre les forces de répulsion à courte distance et la polarisabilité ionique est le modèle de coquille développé par Dick et Overhauser [2].

Dans le modèle de Dick-Overhauser, chaque ion est considéré comme un groupement d'un cœur (comprenant le noyau et les électrons de cœur) de charge Q et d'une couche périphérique (comprenant les électrons de valence) de masse nulle et de charge q . Q et q sont choisis tels que leur somme soit égale à la charge de l'ion (figure IV.8.). Le cœur et la couche périphérique sont reliés par un ressort harmonique de constante de raideur k . Son énergie est définie par l'expression suivante:

$$U_{ij}^{Spring} = \frac{1}{2}k_2r^2 \quad (4.19)$$

où k_2 est la constante de force harmonique et r est la distance de séparation entre les centres du noyau et de la coquille.

La polarisabilité d'un ion est alors définie par: $\alpha = \frac{q^2}{k}$. Pour les fortes valeurs de la constante de raideur k , la valeur de la polarisabilité α est faible: il s'agit d'un atome rigide et peu polarisable. La couche périphérique représente les électrons de valence; le cœur représente le noyau et les électrons de cœur. La distance d'équilibre entre le noyau et la coquille est une représentation de la polarisation électronique de cet atome.

Ce modèle en couches permet aux électrons du noyau et à ceux de la couche périphérique de se relaxer indépendamment durant la procédure de minimisation de l'énergie.

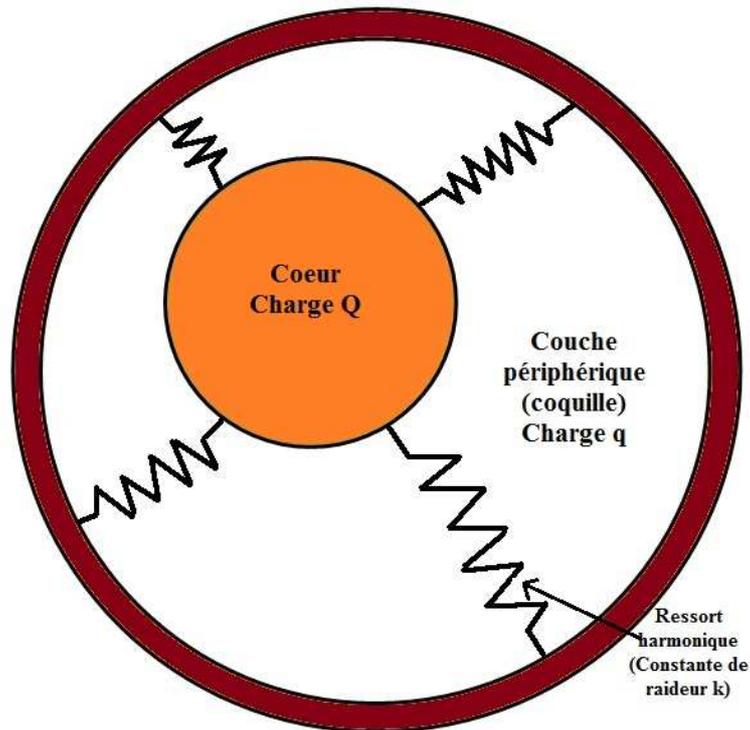


Figure 4.8. Modèle en couches permettant de prendre en compte la polarisabilité ionique.

Ce modèle [2] est adopté pour décrire la polarisation des ions d'oxygènes (O^2).

Les paramètres du potentiel d'optimisation sont ajustés pour calculer l'erreur résiduelle. La recherche des minima locaux adopte la procédure de Newton-Raphson, avec la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) modifié par Hessian.

La principale caractéristique d'ajustement est de varier les paramètres afin de réduire au minimum la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales $f_{(obs)}$ des propriétés du cristal et celles calculées $f_{(calc)}$.

$$F = \sum_{i=1}^{N_{obs}} \omega_i \left[f_i^{obs} - f_i^{calc} \right]^2 \rightarrow \min \quad (4.20)$$

où f_{calc} et f_{obs} sont les quantités calculées et observées et ω est un facteur de pondération. Cette technique est faite dans le code employé afin d'ajuster le potentiel.

Nous pourrions utiliser d'autres propriétés physiques expérimentales afin d'ajuster le module de cisaillement, le module de Young, la vitesse des ondes P et S, les constantes diélectrique statique et à haute fréquence.

IV.3. Simulations numériques de type dynamique moléculaire

IV.3.1. Introduction

Dés l'apparition des premiers ordinateurs en 1957, la dynamique moléculaire (DM) a connu ses premiers pas. Les premières simulations ont été faites par Rahman sur l'argon liquide en 1964 puis sur l'eau liquide en 1971, publiées dans ses travaux [8]. et [9] respectivement. Une des premières simulations de dynamique moléculaire DM produite par Alder en 1957 [10]. Depuis, la simulation par DM a connu une grande avancée notamment dans les vingt dernières années.

IV.3.2. Théorie de la simulation par dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) simule le mouvement des atomes et des molécules au cours du temps pour une température donnée. Ce mouvement est produit à partir de la deuxième loi de Newton de la mécanique classique. A une température donnée, on affecte à chaque atome une vitesse initiale, la position (la trajectoire) des atomes change. Selon le potentiel (ou champ de force) utilisé, on détermine les forces qui agissent sur chaque nouvelle position d'atome et on affecte les nouvelles vitesses et positions :

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (4.21)$$

Comme cette équation, F_i est la force agissant sur l'atome i , m_i est la masse de l'atome, a_i est l'accélération de l'atome i et r_i est la position de l'atome i .

La force F_i est déterminée par différentiation (ou calcul du gradient) de l'énergie potentielle, on obtient:

$$F_i = -\frac{dE(r_i)}{dr_i(t)} = -\nabla E(r_i) \quad (4.22)$$

L'énergie potentielle E se calcule à partir du potentiel de la mécanique classique.

Nous décrivons dans la figure 4.9, le diagramme des phases de calculs des simulations de dynamique moléculaire.

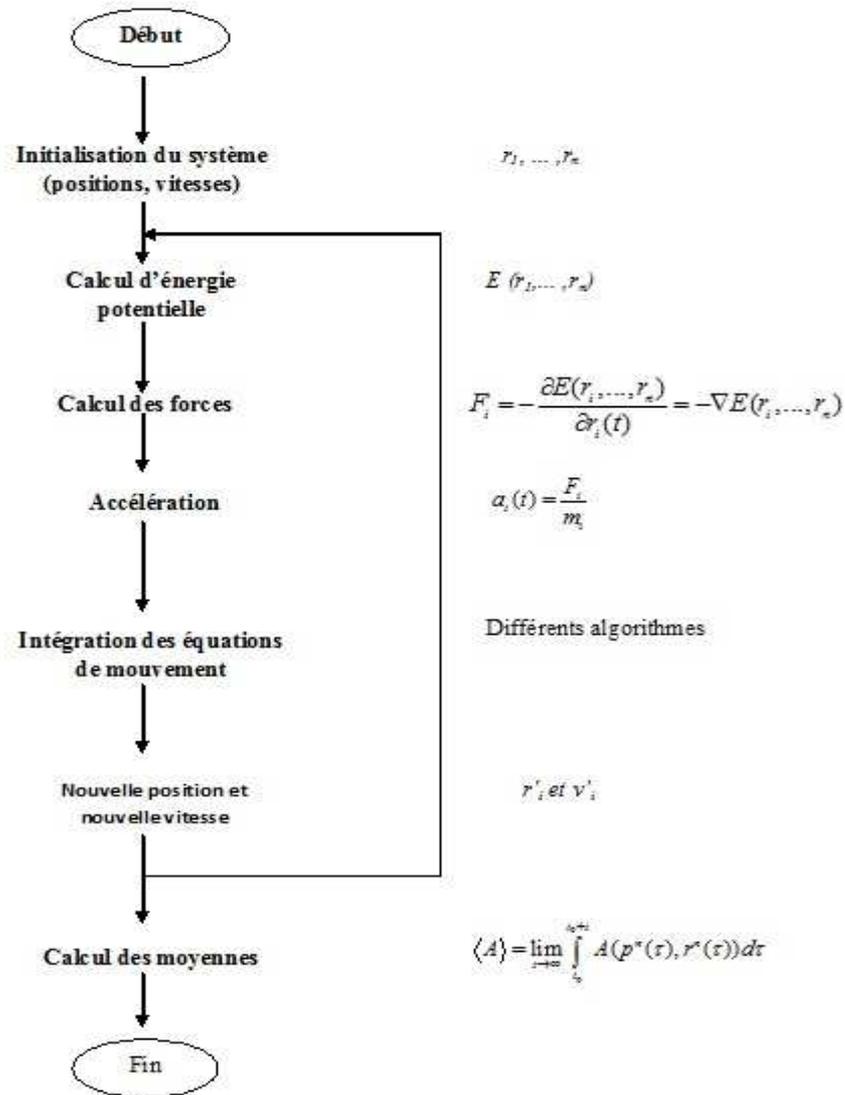


Figure 4.9. Schéma d'un programme Dynamique Moléculaire.

IV.3.2.1. Algorithme

Il est utile de discrétiser les équations différentielles en temps, afin de les intégrer numériquement. Plusieurs algorithmes numériques existent pour intégrer les équations du mouvement de Newton, y inclus l'algorithme de Verlet, algorithme Verlet-vitesse, algorithme Verlet Leapfrog (LF) et l'algorithme prédicteur-correcteur [11], [12].

a) Choix des algorithmes: avantages et inconvénients

L'algorithme de Verlet est relativement simple et ressort plusieurs :

Points positifs :

- rapidité
- utilise peu de mémoire d'ordinateur, donc peu de ressource
- réversible en temps
- conservation d'énergie bonne à temps long

Points négatifs :

- les vitesses à t peuvent être calculées quand $r_i(t+\Delta t)$ sont connues
- pour commencer une simulation, $r_i(t)$ et $r_i(t-\Delta t)$ doivent être connus (et pas $r_i(t)$ et $v(t)$).

Dans un calcul dynamique moléculaire le temps est essentiellement consommé dans le calcul des forces.

b) Algorithme de Verlet classique

Il est fondé sur un développement de Taylor au second ordre de $r_i(t + \Delta t)$ et $r_i(t - \Delta t)$. On a :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{d^3r_i}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (4.23)$$

Et de même manière,

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)(\Delta t)^2 - \frac{d^3r_i}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (4.24)$$

En additionnant ces deux équations (4.23) et (4.24), nous obtenons :

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t)\Delta t^2 + O((\Delta t)^4) \quad (4.25)$$

Le calcul de la nouvelle position de la particule i à l'instant $t + \Delta t$ s'effectue par l'utilisation de trois termes qui sont la position de l'atome i à l'instant t , la position de i à l'instant $t - \Delta t$ et l'accélération $a_i(t)$ de la particule i à l'instant t (forces). La position $r_i(t + \Delta t)$ est calculée avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$, donc l'algorithme est dit d'ordre 3.

La détermination des vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions peut être déterminée pas la soustraction des équations (4.23) et (4.24) car l'algorithme de Verlet a l'avantage de ne pas utiliser les vitesses des particules. On trouve:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (4.26)$$

Il est utile de mentionner que l'algorithme de Verlet est centré dans le temps, c'est-à-dire que le caractère symétrique par rapport au temps fait que cet algorithme préserve la propriété de réversibilité temporelle des équations de la dynamique. $r_i(t + \Delta t)$ et $r_i(t - \Delta t)$ ont des rôles symétriques dans l'équation (4.25). L'estimation des vitesses contient une erreur de l'ordre de Δt^2 . La figure suivante représente les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet classique.

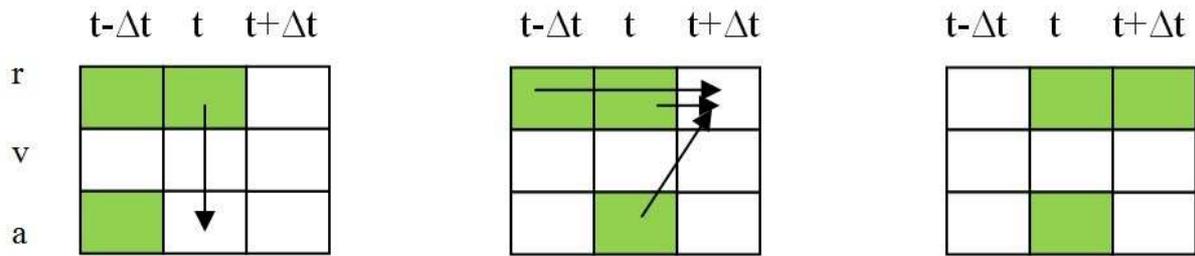


Figure 4.10. Les étapes de calcul de l'algorithme de Verlet (la forme classique).

c) Algorithme de Verlet - version « Verlet-Vitesse »

L'algorithme de Verlet sous la forme vitesse est une formulation similaire par rapport à celui qui a été proposé au début des années 80 [13]. Il est basé sur les deux équations suivantes :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 \quad (4.27)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t[a_i(t) + a_i(t + \Delta t)] \quad (4.28)$$

Les positions des particules sont calculés à l'instant $t+\Delta t$ en se basant sur l'équation (4.27), puis à partir de la relation suivante, on calcule les vitesses des particules à l'instant $t + \Delta t/2$:

$$v_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t \quad (4.29)$$

Puis on évalue l'accélération $a_i(t+\Delta t)$ de chaque particule au temps $t+\Delta t$ à partir de la position à l'instant $t+\Delta t$ et les forces agissant sur les particules à l'instant $t+\Delta t$ (le potentiel s'appliquant au système). Pour finir on calcule la vitesse des particules à l'instant $t+\Delta t$:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} a_i(t + \Delta t) \Delta t \quad (4.30)$$

La figure ci-dessous matérialise les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet vitesse.

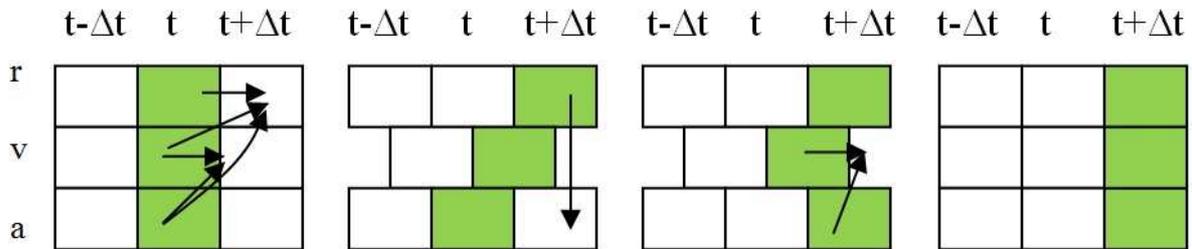


Figure 4.11. Les étapes de calcul de l'algorithme de Verlet (la forme vitesse).

d) Algorithme de Leap-frog Verlet

Un changement simple sur l'algorithme de Verlet modifié, donne l'algorithme leapfrog. Il est fondé sur ce principe :

Les vitesses et les positions sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et entiers, respectivement.

On définit l'évaluation des vitesses pour les temps $t+\Delta t/2$ et $t-\Delta t/2$:

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (4.31)$$

$$v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (4.32)$$

Nous obtenons :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (4.33)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (4.34)$$

A partir de l'équation (4.26), on obtient la relation de vitesse suivante :

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + a_i(t) \Delta t + O((\Delta t)^3) \quad (4.35)$$

Le taux d'erreur sur les vitesses et les coordonnées est alors de l'ordre de Δt^3 . L'algorithme de Verlet et l'algorithme de leapfrog sont similaires concernant le calcul des trajectoires. L'algorithme de leapfrog sollicite moins de mémoire de l'ordinateur [14]. La figure 4.12 représente les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet vitesse.

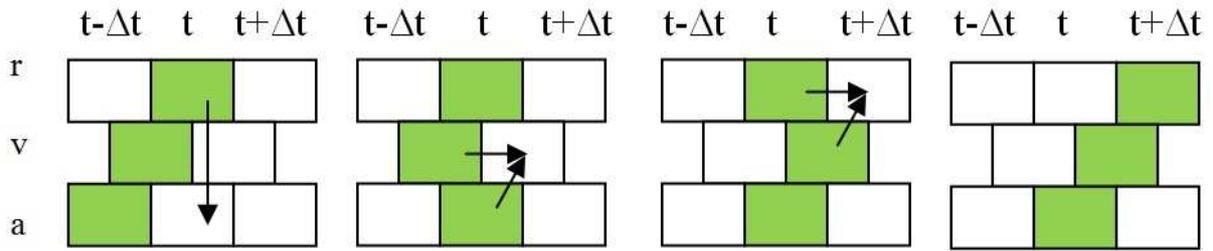


Figure 4.12. Les étapes de calcul de l'algorithme de leapfrog.

IV.3.2.2. Aperçu sur les ensembles

L'ensemble canonique NVT est l'un des ensembles les plus utilisés en thermodynamique statistique ainsi que l'ensemble NPT. Car ils ressortent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux. L'ensemble microcanonique NVE est l'ensemble classique de la mécanique statistique.

Plusieurs types d'ensembles statistiques existent, nous citons les plus courants :

a) L'ensemble NPT :

Nombre de particules N , pression P et température T constants. C'est l'ensemble isobare-isotherme.

b) L'ensemble NVT

Nombre de particules N , volume V et température T constants. C'est l'ensemble canonique.

c) L'ensemble NVE

Nombre de particules N , volume V , et énergie E constants. C'est l'ensemble microcanonique.

d) L'ensemble μVT

Potentiel chimique μ , volume V et température T constants. C'est l'ensemble grand-canonique.

L'ensemble microcanonique NVE est l'ensemble "historique" de la mécanique statistique.

Mais ce sont plutôt les ensembles NVT et NPT qui présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux dans lesquels NVT ou NPT sont constants.

IV.3.2.3 Conditions aux limites périodiques

On effectue une simulation de type dynamique moléculaire pour les systèmes contenant entre 10 à 10000 particules [12]. Un système à simuler est décrit par une boîte de simulation, le plus souvent un cube, qui contient un nombre de particules.

Un système réel, qui contient des milliards de particules, est assez grand par rapport à un système simulé, il est donc difficile de voire l'impossibilité de réaliser une telle simulation. A cet effet pour éliminer de la différence entre ces deux systèmes nous utilisons les conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation est dupliquée dans les trois directions de l'espace, en respectant les conditions aux limites périodiques qui nous permettent alors de simuler un système infini avec des moyens finis.

La figure 4.13. illustre un système de particules à deux dimensions pour lequel les conditions aux limites périodiques sont appliquées. Si au cours de la simulation, une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images se déplacent de la même manière dans toutes les boîtes images de simulation. Ou bien, si une particule quitte la boîte centrale par un côté, une des images de cette même particule dans les boîtes de simulation images entre dans la boîte centrale en entrant du côté opposé. On assure donc, le nombre de particules reste constant dans la boîte centrale.

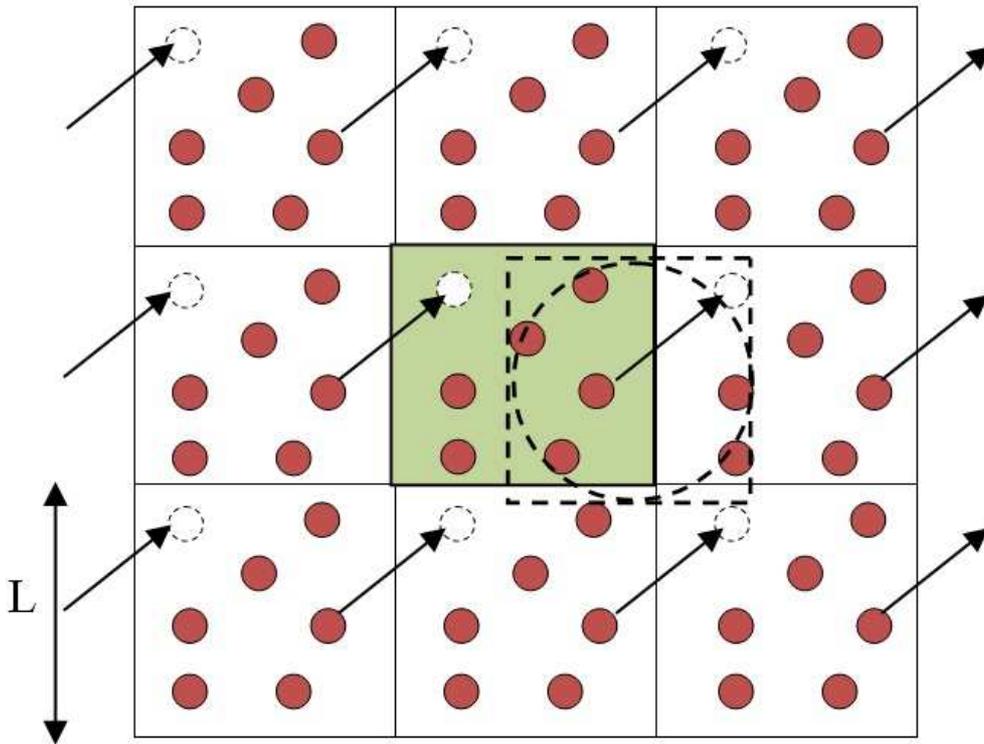


Figure 4.13. Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique.

Chaque atome de la boîte de simulation centrale interagit avec tous les autres du réseau périodique. Cependant, afin de ne pas durer inutilement les calculs, les interactions entre atomes sont déterminées selon la convention d'image minimum ou, la convention de troncature sphérique. Elle consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_c (rayon de coupure « cutoff »), comme le montre la figure 4.13, et à ne prendre en compte que les interactions des atomes se trouvant à l'intérieur de cette sphère ($r_c < L/2$), L est la dimension de la boîte de simulation.

Si $r_c > L/2$, les interactions sont pratiquement nulles. Cette convention nous permet de minimiser le nombre d'atomes pris en considération. Il s'agit d'un facteur non négligeable fournissant la rapidité des calculs.

IV.3.2.5. Contrôle de la température et de la pression

Parmi les difficultés des simulations par dynamique moléculaire est de maintenir la température T et/ou la pression P constantes en moyenne, si on utilise un ensemble statistique à température ou à pression constante, même si les valeurs instantanées de P et de T peuvent toujours fluctuer. A titre d'exemple, pour imposer une température ou une pression constantes dans un ensemble canonique NVT ou un ensemble isobare-isotherme NPT, le système est considéré plonger dans un bain soit de thermostat ou soit de barostat.

La température T déterminée est directement liée à l'énergie cinétique:

$$T(t) = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t)}{k_b N_f} \quad (4.36)$$

avec T(t), la température à l'instant t, m_i est la masse de l'atome i, v_i est la vitesse de l'atome i, k_b est la constante de Boltzmann et $N_f = (3N - N_c)$, le nombre de degré de liberté du système (N: nombre de particules, N_c : nombre de contraintes).

Ce système peut être couplé à un bain de chaleur (thermostat) pour assurer que la température moyenne du système est maintenue à proximité de la température désirée. Ce bain externe agit comme une source d'énergie thermique en produisant ou soustrayant de la chaleur au système. Cette température permet donc de rectifier la vitesse des atomes à chaque étape pour régler la température à la valeur attendue. Plusieurs types de thermostats ont été proposés, on trouve, à titre d'exemple, Nosé-Hoover [15]. Berendsen [16], les contraintes gaussiennes, ...etc.

Sur les mêmes bases que la température pour contrôler la pression du système, la taille et la forme de la boîte de simulation peuvent être dynamiquement ajustées en couplant le système à un barostat afin d'avoir une pression souhaité et/ou un tenseur des contraintes isotrope (σ).

On trouve le barostat de Hoover et le barostat de Berendsen, parmi les barostats les plus utilisés.

- [1] A.L. Rohl, K. Wright and J.D. Gale, *Am. Mineral.* 88 (2008) p.921.
- [2] Dick, B.G., and Overhauser, A.W. (1958), Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Phys. Rev.* 112, 90–103.
- [3] Gale, J.D. (1997), GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 629.
- [4] Gale, J.D. and Rohl, A.L., (2003), The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol Simulat* 29, 291–341.
- [5] Gale, J.D. (1996), Empirical potential derivation for ionic materials, *Phil. Mag. B* 73, 3.
- [7] C.M. Holl, J.R. Smyth, H.M.S. Laustsen, S.D. Jacobsen and R.T. Downs, *Phys. Chem. Miner.* 27 (2000) p.467.
- [8] Raman, A., (1964), Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon, *Phys.Rev.* 136, A 405.
- [9] Raman, A., Stillinger, F. H., (1971), Molecular dynamics study of liquid Water, *J.Chem.Phys.* 55, 3336.
- [10] Alder, B. J., Wainwright, T. E., (1957), Phase Transition for a Hard Sphere System, *J. Chem. Phys.* 1957. 27(5): p. 1208-1209.
- [11] Verlet, L., (1967), Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.* 159, 98.
- [12] Allen, M. P., and Tildesley, D. J. (1987, 1989), *Computer Simulation of Liquid*, Oxford: Clarendon.
- [13] Swope, W. C., Andersen, H. C. B., Berens P. H., and Wilson, K. R., (1982), A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.*, 76, 637.
- [14] Van Gunsteren, W.F., and Berendsen *Angew. H.J.C.*, (1990), Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry, *Chem. Int. Engl.* 29, 992- 1023.
- [15] Hoover, W. G., (1985), Equilibrium phase-space distributions, *Phys. ReV. A* 31, 1695.

[16] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W., DiNola, A., and Haak, J. R., (1984), Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.*, 81, 3684.

Partie II:

Résultats et discussions

Chapitre I :

**Etude *ab-initio* des propriétés structurales
et mécaniques de la roche CaCO_3**

Dans cette partie, une étude *ab initio* est entreprise afin d'examiner les propriétés structurales et mécaniques du carbonate de calcium CaCO_3 . Nos calculs permettent une relaxation structurale complète, ce qui donne une évaluation appropriée des différentes propriétés dans les conditions ambiantes et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Comparé à des mesures expérimentales, les propriétés calculées à l'état fondamental montrent une concordance convenable. En réalisant une analyse structurale de la phase de stabilité, nous avons pu prévoir les phases de transition de premier et second ordre que les minéraux du carbonate de calcium entreprennent sous une pression hydrostatique. La 1^{ère} se réalise entre les phases calcite et aragonite à 3.3 GPa et la 2^{ème} entre la phase aragonite et post aragonite à ~40 GPa. La valeur précédente correspond parfaitement à la valeur expérimentale (40 GPa) relevée par Ono et al.[14].

Afin de vérifier la précision de ces transitions de phase structurales, on étudie la stabilité à de haute pression au moyen du comportement des propriétés mécaniques. La vitesse de l'onde transversale et des modules élastiques montrent une décroissance imprévue au niveau de la pression de la transition de phase.

I.1. La méthode de calcul

Les premiers calculs réalisés sur les polymorphes du CaCO_3 ont été effectués en utilisant le code « Vienna Ab Initio Simulation Package », VASP, [1-3] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). La description des corrections non locales des effets de la corrélation d'échange est établie par une approximation généralisée du gradient (GGA) [4].

Les équations de Kohn-Sham ont été résolues de façon variable avec une base d'ondes plane trouvée dans la méthode des ondes augmentées projetées (PAW) [5,6].

Cette approche est connue pour donner une description fiable des transitions de phases sous pression [7, 8]. Les résultats basés sur les calculs GGA sont généralement plus en accord avec l'expérimentation que ceux obtenus avec l'approximation de la densité locale (LDA). La convergence des énergies totales (environ 10^{-4} eV/atome) a été atteinte en respectant une énergie de coupure de 500 eV, ce qui détermine le nombre d'ondes planes incluses dans l'ensemble des bases. Le nombre de points k utilisés pour l'intégration au delà de la zone de Brillouin a été achevé pour chaque structure de phase étudiée. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec un réseau de points k $3 \times 3 \times 1$, $2 \times 3 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $2 \times 2 \times 4$, $2 \times 3 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, et $3 \times 3 \times 3$ pour les phases calcite (cellule hexagonale de 30 atomes), aragonite (cellule orthorhombique de 20 atomes), post-aragonite (cellule orthorhombique de 10 atomes), aragonite-I (cellule orthorhombique de 20 atomes), aragonite-II (cellule triclinique de 10 atomes), aragonite-III (cellule monoclinique de 5 atomes) et aragonite IV (cellule triclinique de 10 atomes) respectivement. Pour chaque structure de phase, la relaxation de la géométrie des positions atomiques et l'optimisation de la forme du volume ont été réalisées en utilisant l'algorithme du gradient conjugué avec un critère de convergence de 10^{-4} eV pour l'énergie totale et de $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$ pour les forces résiduelles agissant sur chaque atome.

I.2. Les propriétés structurales

I.2.1. Propriétés à l'état fondamental

Le calcul ab initio de l'équation d'état pour la calcite dans ses différentes phases est représenté dans la figure 1.1 de la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Dans ce travail, seule l'équation d'état pour le solide à la température zéro est considérée. Les données résultantes sont attribuées à l'équation d'état de deuxième ordre de Birch-Murnaghan, [9-11] afin d'obtenir les propriétés de l'état fondamental. Les résultats de calcul de l'énergie totale obtenus sont tracés dans la figure 1.1. Nous remarquons que la phase calcite est la plus stable dans des conditions de pression ambiante reflété par le minimum de l'énergie totale du système. Les propriétés structurales à l'état fondamental issues de l'ajustement avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan sont illustrées dans le Tableau 1.1, comparées avec des travaux expérimentaux [12] ainsi que d'autres travaux théoriques [23-25].

Les propriétés ainsi calculées de la calcite sont en accord avec les données expérimentales. Selon l'approximation du gradient conjugué GGA, le volume d'équilibre (V_0) est de 379.279 \AA^3 , ce qui surestime légèrement (3%) cette quantité comparée à la valeur expérimentale 367.8 \AA^3 [13].

Tableau 1.1. Données structurales de CaCO₃ dans la phase de calcite

Parameters structuraux	Calcul <i>ab initio</i>			Expérience			Théorie		
a (Å)	5.061			4.989 ^a , 4.9896 ^b			4.988 ^c , 4.981 ^d , 4.988 ^e		
c (Å)	17.097			17.044 ^a , 17.061 ^a			17.068 ^c , 15.902 ^d , 17.068 ^e		
V ₀ (Å ³)	379.279			367.39 ^a , 367.8 ^b			367.761 ^c , 341.676 ^d , 367.761 ^e		
Coordonnées	x/a	y/b	z/c				x/a	y/b	z/c
Ca	0.00	0.00	0.00				0.00 ^{c,d,e}	0.00 ^{c,d,e}	0.00 ^{c,d,e}
C	0.00	0.00	0.25				0.00 ^{c,d,e}	0.00 ^{c,d,e}	0.25 ^{c,d,e}
O	0.2596	0.00	0.2497				0.257 ^c , 0.2627 ^d , 0.257 ^e	0.00 ^{c,d,e}	0.25 ^{c,d,e}

^a — Zhang and Reeder, 1999.[12]

^b — Effenberger et al, 1981.[13]

^c — Le Page et al., 2002.[23]

^d — Aydinol et al., 2007.[24]

^e — Maslen et al., 1995.[25]

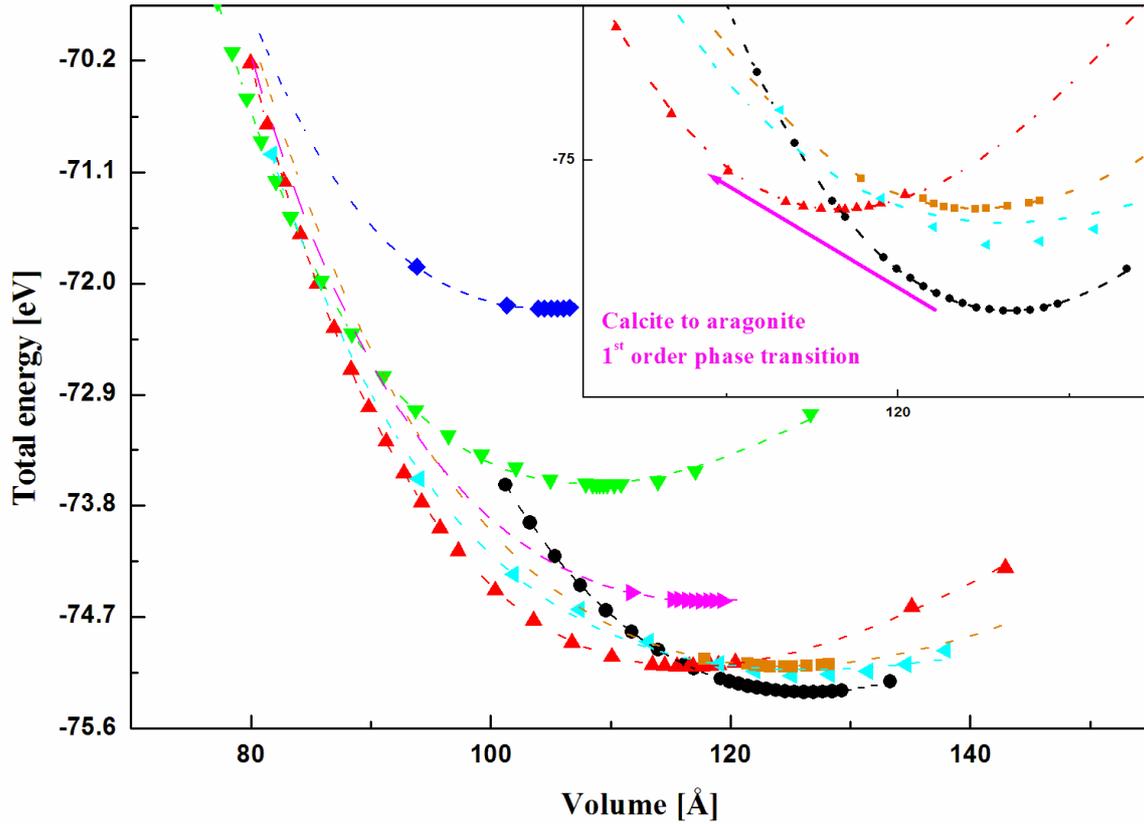


Figure.1.1

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes phases de la roche CaCO_3 : phase calcite (cercle plein noir), l'aragonite (en triangle rouge vers le haut), post-aragonite (triangle vert vers le bas), aragonite I (diamant solide bleu), aragonite II (triangle solide gauche cyan), aragonite III (triangle plein magenta), aragonite IV (carré plein orange). Nos résultats sont ajustés à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan (lignes en pointillés).

I.2.2. Transition de phase structurale à haute pression

Le but de cette partie est de comprendre la stabilité structurale et le comportement sous pression du minéral CaCO_3 . Thermodynamiquement la stabilité structurale peut être évaluée par la fonction enthalpie libre G . Dans cette présente étude les calculs sont fait à une température du zéro absolue, de tel façon que la fonction enthalpie libre G s'exprime formellement tel que $G(T=0) = H = E + PV$: où H , E , P et V sont respectivement l'enthalpie, l'énergie interne, la pression et le volume.

La figure 1.2.a montre l'enthalpie du carbonate de calcium en fonction de la pression pour les phases calcite et aragonite. Cela permet d'établir la stabilité de la phase aragonite vis à vis de la structure calcite. A partir de ce schéma nous pouvons constater un point d'intersection situé à une pression de 3.3 GPa. Au delà de cette valeur, le système minéral est relativement plus stable en adoptant la phase aragonite. Cette valeur de pression correspond à la transition de phase du premier ordre se réalisant entre les phases calcite et aragonite. La valeur obtenue s'accorde bien avec la valeur expérimentale de Ono et al. qui est de 4 GPa [14].

Sur la figure 1.2.b nous avons tracé l'enthalpie en fonction de la pression pour les phases aragonite et post-aragonite. Une transition de phase structurale du deuxième ordre est localisée au point d'intersection à 40.04 GPa. Cela indique aussi que le carbonate de calcium initialement dans la phase aragonite passe sous l'effet de pression à une autre phase nommée post-aragonite, de structure orthorhombique, thermodynamiquement plus stable. Les valeurs obtenues s'accordent bien avec les valeurs expérimentales reportées à 40GPa [14] et les résultats théoriques précédents [15,16].

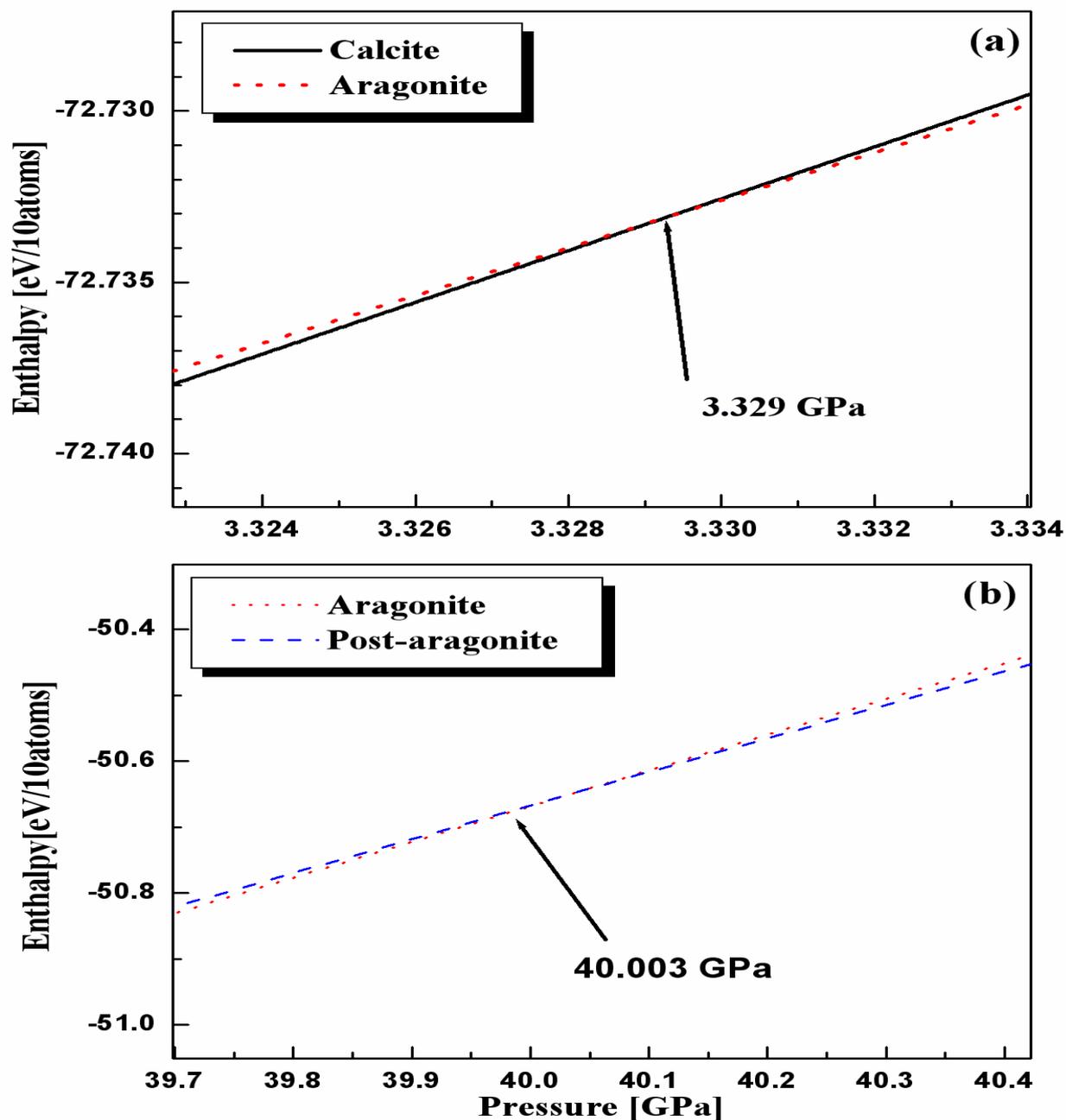


Figure.1.2

Enthalpie en fonction de la pression pour la phase calcite du CaCO_3 par rapport à l'aragonite (a) et l'aragonite par rapport à la phase post-aragonite (b). Les points d'intersection indiquent les valeurs des pressions de transitions.

Les valeurs calculées des paramètres de maille de la phase calcite ont été tracées en fonction de la pression comme le montre la figure 1.3. La première observation obtenue est que le calcite CaCO_3 est quatre fois plus compressible dans la direction (001) que dans la direction (100).

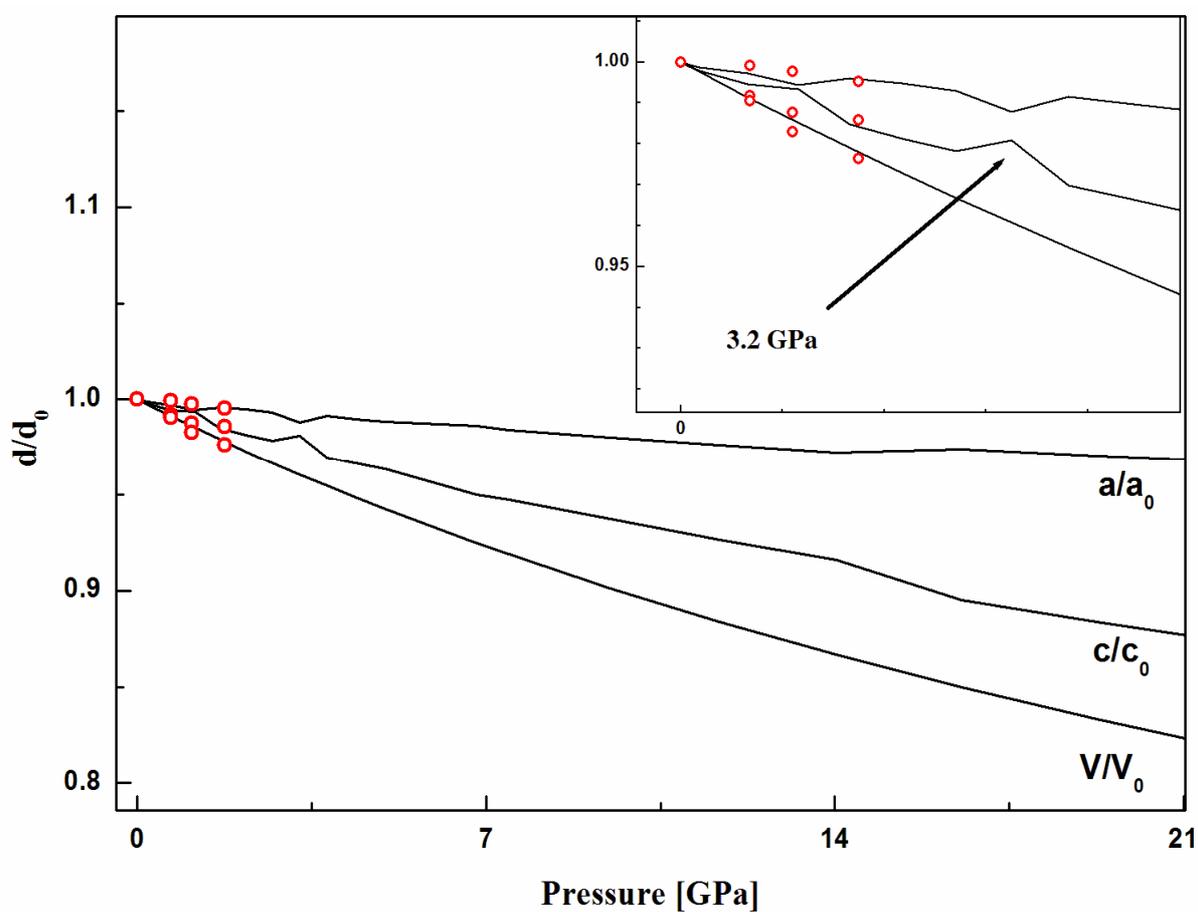


Figure.1.3

Variation des paramètres de maille en fonction de la pression. Les lignes continues présentent les valeurs calculées. En rouge en plein milieu les données expérimentales [12].

I.3. Les propriétés mécaniques

La connaissance du comportement des roches minérales sous les conditions extrêmes de pression, équivalentes à celles retrouvées dans le noyau de la terre, peut être associée à la connaissance des constantes élastiques et d'autres propriétés mécaniques. Nous nous sommes alors concentrés sur l'évaluation de ces propriétés et nous avons étudié leur variation sous l'effet de pression hydrostatique. Pour cela nous avons réalisé une succession de calculs ab-initio. Notre approche est basée sur l'analyse du calcul de changement d'effort résultant de différentes contraintes appliquées. L'origine de cette approche « effort-contrainte » est la méthode de Nielsen and Martin [17]. Dans la symétrie trigonale comme le cas de la structure de la calcite, la relation « effort-contraintes » donnée dans la forme de Voight standard peut être représentée sous forme matricielle comme suit:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ c_{14} & -c_{14} & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & c_{14} \\ & & & & c_{14} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{23} \\ e_{31} \\ e_{12} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Où σ_{ij} sont habituellement des composantes d'efforts pour $i, j = 1-3$ dans les coordonnées cartésiennes. Les déplacements u_i sont liés à la composante effort e_{ij} par $e_{ij} = \partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i$ lorsque $i \neq j$ et par $e_{ii} = \partial u_i / \partial x_i$ lorsque $i = j$.

Dans la symétrie trigonale la composante c_{66} peut être obtenue par $c_{66} = c_{11} - c_{12} / 2$. Les constantes élastiques du CaCO_3 sont obtenues en employant $0, \pm e_{11}, \pm e_{33}$ et $+e_{23}$ à quatre

magnitudes différentes. Des détails supplémentaires sur la méthodologie sont donnés dans le travail de Le page et Saxe [18,19].

Les valeurs des constantes élastiques sont groupées dans le tableau 1.2. Ces valeurs sont comparées à des travaux expérimentaux précédents [20, 21] ainsi qu'à des valeurs théoriques [26-31]. A l'exception de C_{14} , les valeurs de C_{ij} calculées sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales mesurées. C_{33} et C_{44} montrent une déviation par rapport aux données expérimentales de 2.8% et 6% respectivement. En particulier pour C_{13} et C_{33} , les résultats dévient des données expérimentales avec un pourcentage au delà de 9%.

Un des plus importants modules élastiques donnant une information sur la dureté d'un système est le module de rigidité (B) et de cisaillement (G). Ils reflètent la réponse du système à différents types de déformation. La valeur du module de rigidité est dérivée de la réponse du système à des pressions isotropiques appliquées. La courbe de la variation de la pression par rapport au volume peut être représentée par l'équation d'état de Birch-Murnaghan où le module de rigidité est un paramètre d'ajustement. Le module de rigidité peut être obtenu à partir des constantes élastiques par la formule de Voigt and Reuss [22]. La moyenne de Voigt pour le module de rigidité est donnée par:

$$B = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (2)$$

de la même façon le module de cisaillement est représentée par:

$$G = \frac{1}{5} (G_{eff}^v + 2C_{44} + 2C_{66}) \quad (3)$$

Où

$$G_{eff}^v = \frac{1}{3} (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - C_{66}) \quad (4)$$

Les compliances élastiques (S) peuvent être facilement calculées à partir de l'expression ci-dessus en inversant la matrice (C). Cependant, le module de Young dans chaque direction cartésienne peut être calculé à partir des compliances élastiques.

Les modules de rigidité et de cisaillement qui en résultent sont listés dans le tableau 1.2 et sont confrontés à des données expérimentales fiables [20-21] et à des valeurs théoriques [26-31]. Les minéraux contenant l'ion CO_3^{2-} (calcite, dolomite) ont des ions CO_3^{2-} dans une orientation parallèle qui est une caractéristique typique des structures cristallines du carbonate, déterminant ainsi une anisotropie forte de leurs propriétés physiques. Le module de Young des calcites confirme cette remarque en laissant une marge importante entre ses composants x (E_x) et z (E_z) (Tableau 1.2).

Les vitesses acoustiques

Les vitesses acoustiques sont habituellement utilisées dans l'interprétation des données sismiques. Les moyennes polycristallines de ces vitesses acoustiques dans un solide peuvent être déduites à partir des modules de rigidité et de cisaillement aussi bien que de la densité (ρ). Deux types de vitesses acoustiques sont présents : les ondes transverses (V_s) et une onde longitudinale (V_p) et sont données par :

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5)$$

$$V_p = \sqrt{\frac{4G + 3B}{3\rho}} \quad (6)$$

Les vitesses acoustiques obtenues pour la calcite sont montrées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2. Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module de rigidité (B), le module de cisaillement (G) et le module de Young (E) (GPa). Les vitesses des ondes élastiques (Km/s) et la densité volumique (g/cm^3) de CaCO_3 .

	Calcite		
	Ce travail	Experiance	D'autres calculs théoriques
C_{11}	152.3	145.7 ^a , 144 ^b	140.9 ^c , 159 ^d , 149.4 ^e , 148 ^f , 146.3 ^g , 144 ^h , 145.7 ⁱ
C_{33}	87.77	85.3 ^a , 84 ^b	85.8 ^c , 98 ^d , 85.2 ^e , 85.7 ^f , 85.3 ^g , 84 ^h , 85.3 ⁱ
C_{44}	36.00	33.4 ^a , 34 ^b	33.4 ^c , 39 ^d , 34.1 ^e , 32.8 ^f , 34 ^g , 33.5 ^h , 33.4 ⁱ
C_{12}	57.05	55.9 ^a , 54 ^b	63.7 ^c , 70 ^d , 57.9 ^e , 55.4 ^f , 59.7 ^g , 53.9 ^h , 55.9 ⁱ
C_{13}	54.83	53.5 ^a , 51 ^b	62.6 ^c , 63 ^d , 53.5 ^e , 54.5 ^f , 50.8 ^g , 51.1 ^h , 53.5 ⁱ
C_{14}	17.14	20.5 ^a , -21 ^b	19.5 ^c , 20 ^d , -20 ^e , -20.8 ^{f,g} , -20.5 ^{h,i}
B	80.64 ^j ; 75.27 ^k	73 ^a	77 ^c , 76.1 ^e , 76.1 ^f , 74.7 ^g , 73.3 ^h , 75.3 ⁱ
B'	3.735		
G	38.9683		32.8 ^e , 31.8 ^f , 31.8 ^g , 32 ^h , 31.7 ⁱ
V_s	3.9128		
V_p	7.1035		

^a— Dandekar and Ruoff (1986).[20]

^b— Landoldt-Börnstein (1992).[21]

^c— Cygan et al (2001).[26]

^d— Le Page et al (2002).[23]

^e— Chien-Chih Chen et al (2001).[27]

^f— Danderkar (1968a).[28]

^g— Danderkar (1968b).[29]

^h— Hearmon (1979).[30]

ⁱ— Vo Thanh and Lacam (1984).[31]

^j— Ce travail en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

^k— Ce travail en utilisant la formule de Voigt $B = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]$.

I.4. L'effet de la pression hydrostatique

La figure 1.4 (partie supérieure) représente la variation des vitesses d'ondes élastiques en fonction de la pression. Le but de ce calcul est de montrer le comportement élastique de cette roche sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous remarquons que sous pression, le système est devenu plus rigide et cela est reflété par l'augmentation de la valeur des vitesses des ondes élastiques. Cette augmentation est plus significative pour les vitesses d'ondes longitudinales que celles des ondes transversales. Des informations sur la transition de phase peuvent aussi être obtenues en observant le comportement des vitesses des ondes élastiques en fonction de la pression. Quelques discontinuités apparaissent dans le système en observant les propriétés élastiques près des pressions de transition. Dans le cas de CaCO_3 les quelques discontinuités apparaissent entre 3.3 et 3.6 GPa ce qui permet de prédire une transition de phase structurale dans cette gamme de pression. Nous donnons quelques valeurs prédictives sur cette transition structurale sur le tableau 1.3.

Tableau 1.3.: Transition de phase structurale calculée et comparée avec l'expérience et d'autres études théoriques.

P_t (GPa)	This work	Experiment	Theory
Calcite to Aragonite	3.3	4	
Aragonite to Post-aragonite	40.04	40 ^[14]	35.2 ^[37]

[37] Les valeurs calculées, Sekkal et al (2008).

[14] Les valeurs expérimentales, Ono et al (2005).

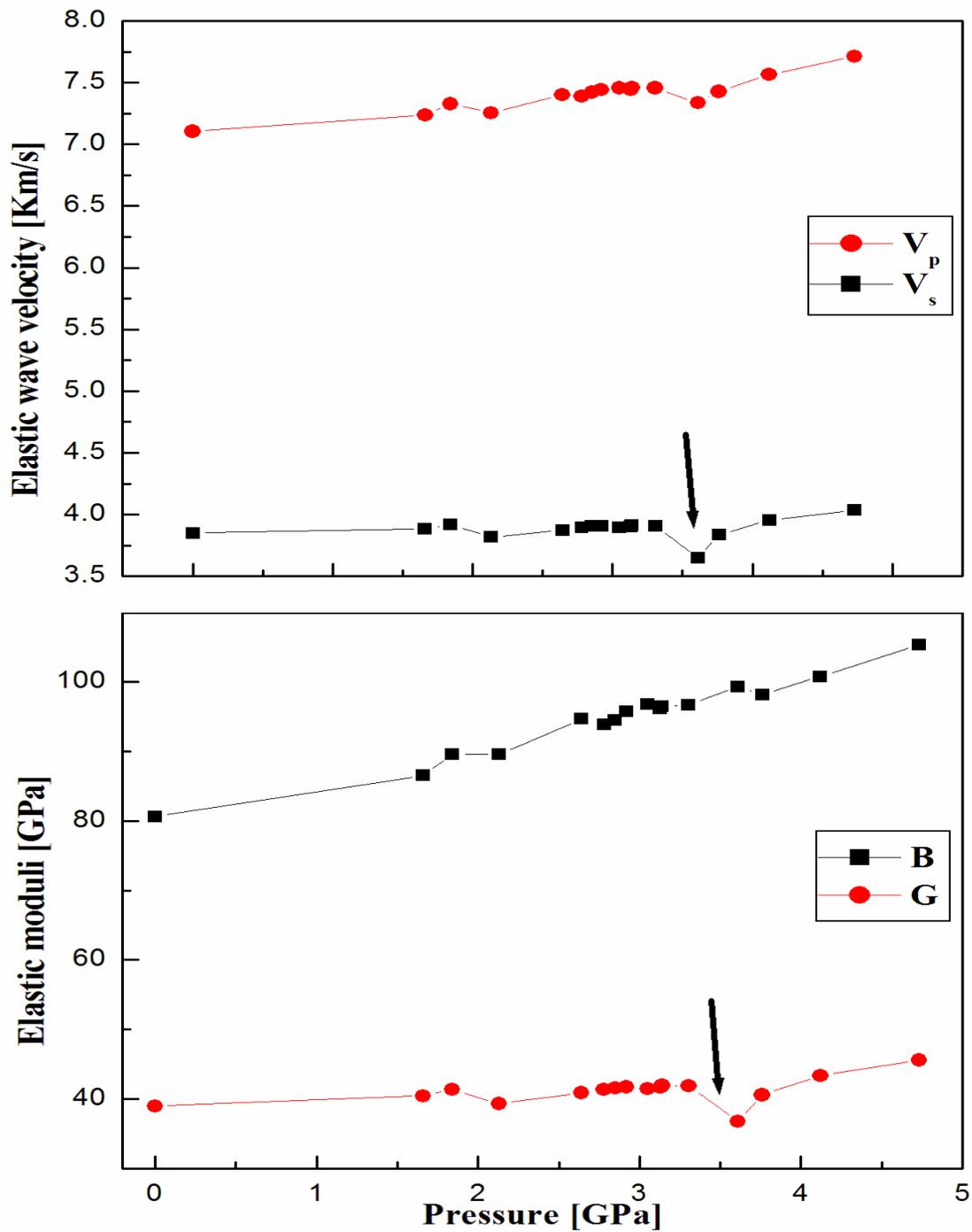


Figure.1.4

La variation des vitesses d'ondes élastiques V_s et V_p (graphe du haut), de B et G (graphe du bas) en fonction de la pression pour la roche CaCO_3 .

Afin d'avoir plus de détails sur l'origine de telles discontinuités des vitesses des ondes élastiques résultantes, nous avons tracé dans la figure 1.5 le changement des constantes élastiques en fonction de la pression. À partir de cette courbe, il est visible que C_{44} est à l'origine de la fluctuation. Cela apparaît clairement encore en comparant avec les autres constantes élastiques qui augmentent de façon linéaire en fonction de la pression appliquée.

Quand on compare les propriétés mécaniques de la phase calcite, nos résultats (Tableau 2) montrent que le module de rigidité d'après l'équation d'état de Birch-Murnaghan est relativement plus élevé (7%) que les résultats obtenus par la formule de Voight. Cette dernière formule surestime ce module de 3% comparé aux valeurs expérimentales de 73 GPa [20] et 77 GPa [26].

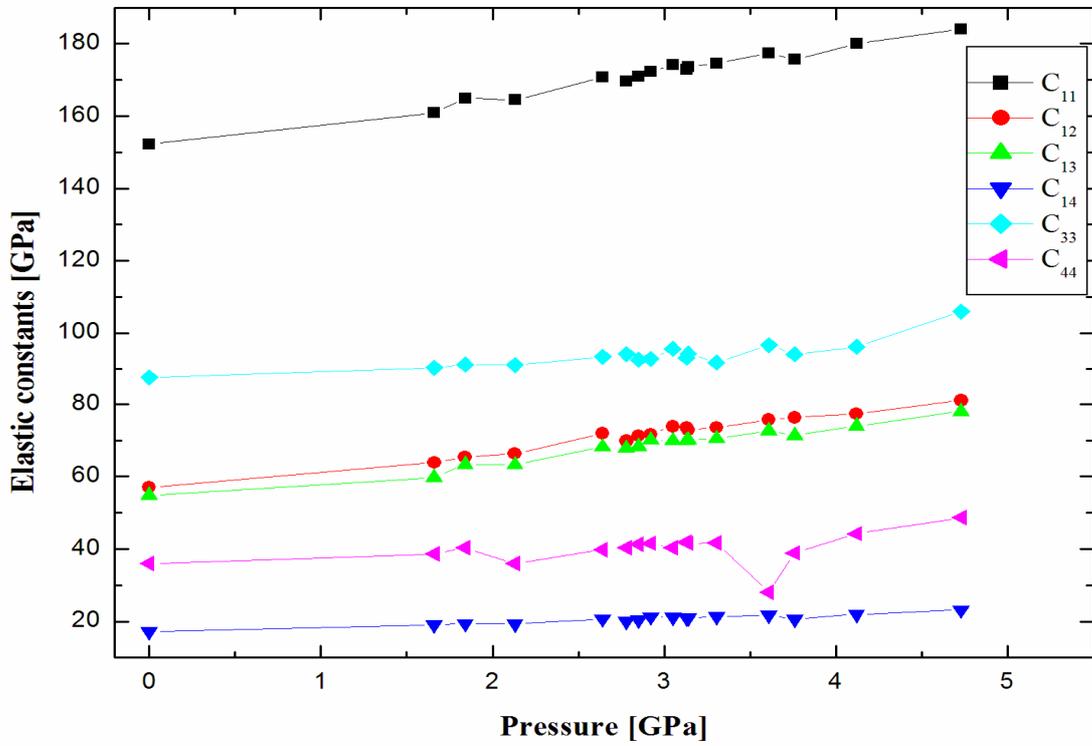


Figure.1.5

La variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour CaCO_3 .

I.5. Conclusion

Nous avons effectué un calcul *ab initio* pour observer le comportement structural et mécanique de la roche CaCO_3 sous différentes conditions de pression. A pression ambiante, le minéral étudié est stable en adoptant une symétrie trigonale (phase calcite). Les propriétés structurales calculées montrent une bonne concordance avec les travaux expérimentaux précédents. Un module de rigidité $B_0=75.27$ GPa et sa dérivée sous pression $B'_0= 3.73$ ont été obtenus en appliquant l'équation d'état de Birch-Murnaghan de second ordre. Sous pression hydrostatique les paramètres de maille (a et c) décroissent avec la pression ce qui montre différents comportements. Nous avons trouvé que la compressibilité est quatre fois plus compressible suivant l'axe c que suivant l'axe a , induisant ainsi une forte anisotropie des propriétés physiques du système.

En outre, nous avons essayé d'étudier la stabilité structurale du carbonate de calcium sous une pression externe par deux approches différentes. Nous avons soumis notre roche à différentes pressions et nous avons relevé l'enthalpie libre G à une température de zéro absolu dans différentes phases (calcite, aragonite et post-aragonite). Le point d'intersection retrouvé donne la valeur de la pression de transition de la phase calcite vers la phase aragonite qui est égale à 3.3 GPa. Une transition de second ordre est retrouvée entre les phases aragonite et post-aragonite pour une valeur de pression de 40 GPa.

De la même façon, nous nous sommes concentrés sur les propriétés mécaniques de la calcite et leurs comportements sous pression. À pression ambiante nous obtenons des valeurs pour les constantes élastiques respectives 152.3, 57.05, 54.83, 17.14, 87.77 et 36 GPa pour C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} et C_{44} , ce qui s'accorde bien avec les valeurs expérimentales

précédentes. Quelques propriétés mécaniques ont aussi été déduites à partir des constantes élastiques de façon à comprendre le critère de dureté d'un tel minéral. La variation des constantes élastiques avec la pression montre une tendance linéaire augmentant avec la pression, tandis que C_{44} diminue rapidement avec la pression allant de 3.3 à 3.6 GPa, affectant ainsi le comportement de la vitesse acoustique qui peut-être assigné à une transition de phase vers un système aragonite. La gamme obtenue pour la transition de phase structurale sous pression confirme celle thermodynamiquement établie et montre une bonne cohérence avec les mesures expérimentales.

Chapitre II:

**Etude des propriétés mécaniques et de la
stabilité structurale des différentes phases
de la roche BaCO₃**

II.1. Introduction

Nous présentons dans cette partie une étude des propriétés mécaniques la roche BaCO_3 , nommée withérite, sous l'effet de pression en utilisant la technique de dynamique moléculaire basée sur un modèle de potentiel récemment développé. La première transition de phase (withérite \Rightarrow phase post-aragonite) est observée à 9.67 GPa avec une résistance au cisaillement dans la direction [001] et une importante compressibilité dans une direction perpendiculaire aux couches. Cette phase stable se retrouve également à travers la variation de certaines quantités élastiques avec la pression (module de cisaillement, vitesses des ondes élastiques), comme cela sera présenté ci-après.

Plusieurs questions restent à élucider pour les carbonates de la classe aragonite (BaCO_3 , SrCO_3 et PbCO_3), notamment leur comportement sous l'effet de la pression et la transition de phase structurale, leur stabilité et leur élasticité. Le carbonate et le baryum (BaCO_3), connu sous le nom withérite, cristallise dans le système orthorhombique (Pmcn) dans les conditions normales de la température et de la pression (figure 2.2).

Ce carbonate a plusieurs phases de transition sous une sollicitation extérieure telle que la pression : la phase trigonale BaCO_3 -III (P-31c), les phases post-aragonite et pyroxène de type -C2221. Toutefois, il existe dans la littérature des différences significatives concernant les structures cristallines de ces phases. On peut citer les travaux de Lin et Liu [38]. Ces auteurs ont étudié expérimentalement les carbonates de type aragonite sous haute pression. Ils ont trouvé une transition de phase à 15 GPa : Il s'agit d'une phase orthorhombique de BaCO_3 avec un groupe d'espace P2122. Holl et al. [32] ont montré que le carbonate BaCO_3 cristallise dans un système trigonal à 7.2 GPa et à température ambiante. Récemment des calculs *ab initio* ont montré que la phase trigonale est plus stable que la phase withérite sous des pressions supérieures à 25 GPa [33]. D'autre part, Ono [34] a récemment observé une autre

nouvelle phase de haute pression (post-aragonite, phases orthorhombique et tétragonale) et il a étudié la stabilité des phases BaCO_3 à l'aide d'un calcul de premier principe [36]. Ainsi, il est important d'avoir une idée plus claire sur le mécanisme des transitions de phase du BaCO_3 sous haute pression et de procéder à une étude détaillée de la stabilité et de l'élasticité de chaque phase. On peut voir que BaCO_3 , CaCO_3 et SrCO_3 , MgCO_3 , se comportent de la même façon puisque leurs propriétés sont expliquées par la taille du cation. MgCO_3 a un cation de taille petite et il ne peut pas adopter les structures aragonite ou post-aragonite, où Mg^{2+} aurait respectivement les coordinations 9 et 12. Il se transforme directement dans les structures $C2/c$ et $C2221$ avec des liaisons tétraédriques [39]. La situation est différente pour CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 et CaCO_3 qui eux se transforment de la phase calcite à la phase aragonite à basse pression. Sous l'effet de haute pression, ces carbonates de type aragonite se réarrangent dans une nouvelle structure, et donc une nouvelle phase nommée post-aragonite $Pmmn$ avec des cations de coordination 12 [40]. À une pression plus élevée, ces carbonates vont adopter des structures de type pyroxène [40,16]. La structure $C2/c$ n'est pas stable [37] parce que les sites de coordination 6 et 8 sont trop petits. Récemment, il a été montré [37] que les transformations de phases structurales peuvent être observées à travers les propriétés dynamiques du matériau. Plusieurs études ont été mises au point concernant les modèles compatibles aux minéraux de type carbonates. Fisler et al. [41] ont utilisé le modèle de la coquille pour simuler l'ensemble des propriétés des carbonate rhomboédriques en incluant Mn, Fe, Mg, Ni, Zn, Co ainsi que leurs défauts ponctuels. Archer et al. [42] ont développé un nouveau potentiel empirique pour étudier la première phase de transition entre la calcite I et calcite II. Rohl et al. [43] ont développé un nouveau champ de force pour la calcite qui corrige les lacunes et les faiblesses des modèles précédents. Ils ont calculé les propriétés de la phase gazeuse en surface de la calcite. D'autres travaux basés sur la mécanique moléculaire ont été effectués sur CaCO_3 pour déterminer ses propriétés élastiques et optiques. Parker et al.

[44] en utilisant le modèle atomistique, ont examiné les précipitations de surface et les processus de dissolution.

Dans ce travail, nous présentons les résultats de simulations pour les différentes phases de BaCO₃ en utilisant un nouveau champ de force, initialement développé par Rohl et al. [43], pour la modélisation du carbonate de calcium. Notre objectif étant d'utiliser ce modèle pour calculer les différentes grandeurs mécaniques et structurales du BaCO₃ (les phases: withérite, trigonale, post-aragonite et pyroxène de-type C2221).

Les différentes valeurs des paramètres du potentiel interatomique de la withérite sont listées dans le tableau 2.3. Nous présentons dans la figure 2.1, la structure de la withérite.

Tableau 2.1 : Paramètres des potentiels de BaCO₃.

Charge			
Atome	Noyau	Coquille	
Ba	2.000		
C	1.343		
O	1.018	-2.133	
	A(eV)	P(Å)	C(eV Å ⁶)
O _{noyau} -O _{noyau}	4030.300	0.245	0.000
O _{coquille} -O _{coquille}	64242.454	0.199	21.843
Ba-O _{coquille}	2059.737	0.321	0.000

C-Ba	173807520	0.120	0.000
	D(eV)	$\Lambda(\text{\AA}^{-1})$	$r_0(\text{\AA}^{-1})$
C-O _{noyau}	5.000	2.523	1.198
	$k_2(\text{eV rad}^{-2})$	$\theta_0(^{\circ})$	
O _{noyau} -C-O _{noyau}	1.799	120.00	
	K	$\Phi(^{\circ})$	
C-O _{noyau} -O _{noyau} - O _{noyau}	8.689	360.00	

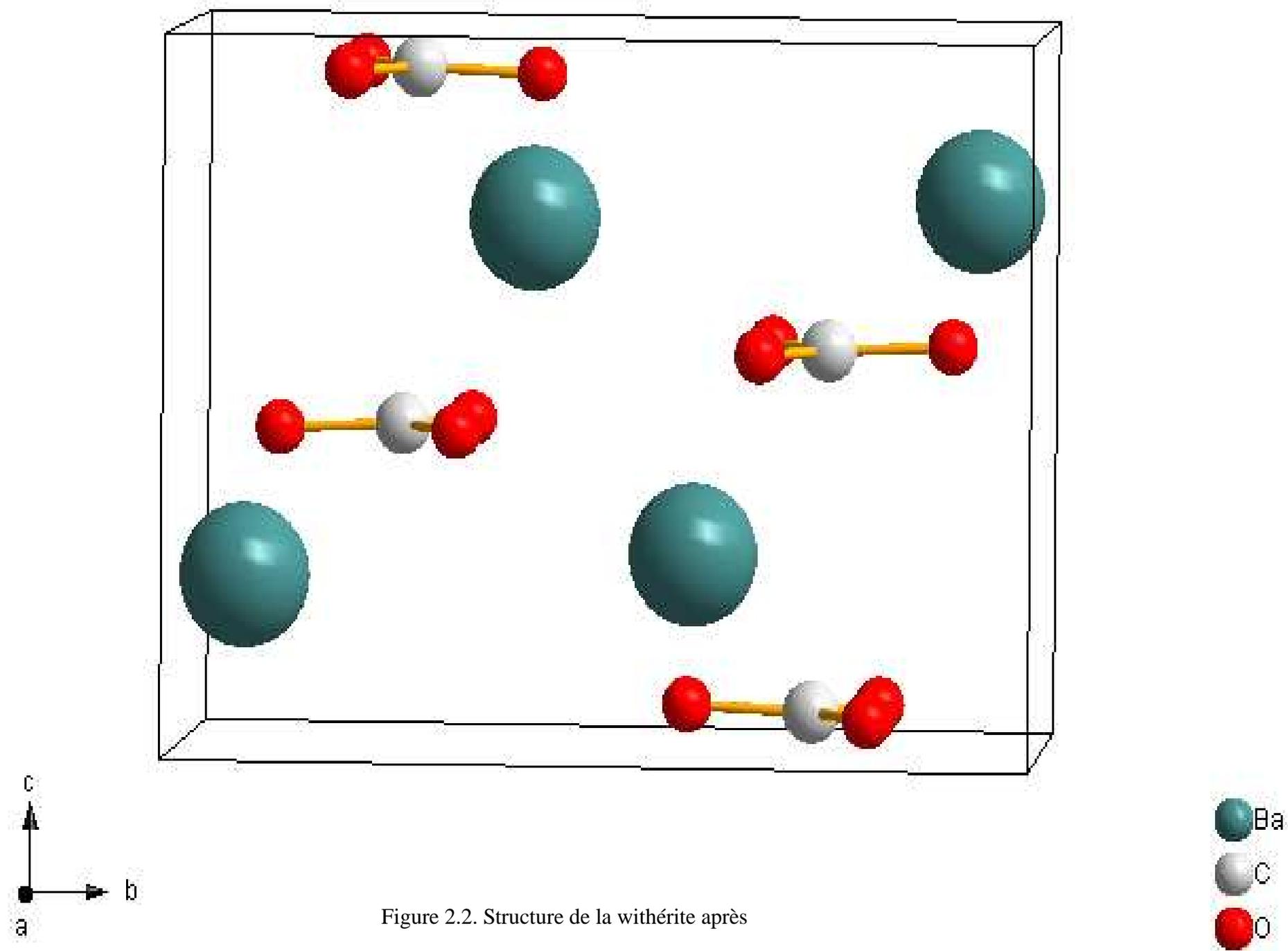


Figure 2.2. Structure de la withérite après

II.2. Propriétés mécaniques

II.2.1. Aperçu théorique sur les quantités mécaniques

II.2.1.a. Constantes d'élasticité

La loi générale de Hook généralisée permet de décrire la relation contrainte-déformation :

$$\sigma(M) = C(M) \cdot \varepsilon(M) \quad (1)$$

Où C (M) représente la matrice des constantes rigides d'élasticité.

II.2.1.b. Constantes élastiques de cisaillement

Les constantes élastiques de cisaillement « S » peuvent être facilement obtenues à partir de l'expression ci-dessus en inversant la matrice (avec $S = C^{-1}$).

II.2.2.c. Module de rigidité

Le module de rigidité appelé aussi, module d'élasticité isostatique, décrit la relation de proportionnalité entre la pression appliquée et le taux de variation du volume.

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \text{ et } B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

Où B est le module de rigidité, B' est sa dérivée par rapport à la pression et V est le volume.

La figure 3.4 décrit l'application d'une pression isotrope sur un matériau.

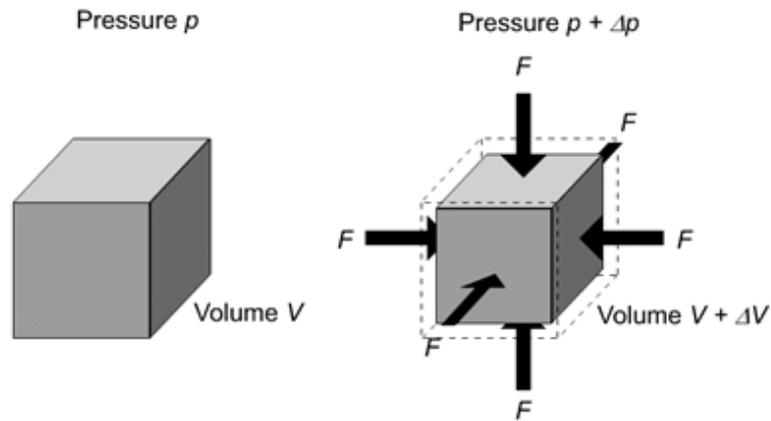


Figure 3.3. Diminution du volume d'un solide soumis à une pression isotrope hydrostatique.

II.2.3.d. Module de cisaillement

Le cisaillement est défini comme étant la variation d'angle suite à des forces exercées parallèlement à la face (voir figure 3.2). Donc le module de cisaillement décrit la réponse des matériaux à des déformations au cisaillement.

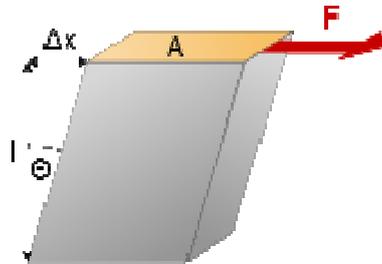


Figure 3.4. Effet de cisaillement sur un matériau.

Afin d'évaluer le module de cisaillement G_0 , il est nécessaire de procéder comme pour le cas du module de rigidité.

II.2.5.e. Vitesses d'ondes élastiques

Les autres quantités qui présentent de grand intérêt pour les argiles sont les vitesses des ondes acoustiques, à savoir: la vitesse des ondes acoustiques transverses « Vs », et la vitesse des ondes longitudinales « Vp ». Celles-ci sont des quantités principales dans l'interprétation des données sismiques.

II.2.6.f. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson permet de caractériser la contraction d'un matériau perpendiculairement à la direction de l'effort auquel il est soumis. Selon les matériaux, sa valeur varie de 0 (0.032 pour le béryllium) à 0.5 pour le caoutchouc.

II.2.4.g. Module de Young

Le module de Young décrit la réponse du matériau à une déformation linéaire. Le module de Young dans chaque sens cartésien a, b et c, peut être calculé à partir des constantes élastiques de cisaillement.

II.2.2. Calcul des quantités mécaniques

II.2.2.a. Constantes d'élasticité (C)

Les constantes élastiques représentent la dérivée seconde de la densité d'énergie par rapport à la déformation (Gale et Rohl, 2003) [35]

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (3)$$

où V est le volume, U est l'énergie et ε est la déformation.

Le tenseur des constantes élastiques est présenté dans une matrice 6 x 6 symétriques. Les 21 éléments de la matrice potentiellement indépendants sont considérablement réduits par symétrie (Nye, 1957).

II.2.2.b. Constantes élastiques de cisaillement (S)

Nous regroupons dans le tableau 2 .2 les différentes mesures des constantes élastiques de cisaillement pour la withérite

Tableau 2.1. Constantes de la matrice de cisaillement.

	1	2	3	4	5	6
1	0.012797	-0.004387	-0.004975	0.000000	0.000000	0.000000
2		0.019236	-0.009814	0.000000	0.000000	0.000000
3			0.027098	0.000000	0.000000	0.000000
4				0.037288	0.000000	0.000000
5					0.045369	0.000000
6						0.041215

II.2.2.c. Module de rigidité

Nous avons utilisé la définition de Hill afin de déterminer les propriétés mécaniques de la withérite. Cette relation de Hill est décrite à partir des deux définitions de Reuss et Voigth:

$$B_0^{\text{Voigth}} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (4)$$

$$B_0^{\text{Reuss}} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (5)$$

S_{ij} étant les constantes de la matrice de cisaillement (inverse de la matrice C_{ij}) qui sont données dans le tableau 2.3.

Selon cette définition, nous avons trouvé que $B_0 = 50.11$ GPa. Cette valeur est en accord avec les mesures rapportées dans la littérature [32, 36].

II.2.2.d. Module de cisaillement

Le module de cisaillement peut être également déduit à partir des constantes de la matrice de cisaillement:

$$G_0^{\text{Voigth}} = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}) \quad (6)$$

$$G_0^{\text{Reuss}} = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (7)$$

En utilisant cette définition nous avons trouvé un module de cisaillement de 22.58 GPa.

II.2.4.g. Module de Young

Ce module étant le facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation:

$$E_{\alpha} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}} \quad (8)$$

avec E le module de Young, σ la contrainte, et ε la déformation.

Concernant notre étude, nous avons calculé le module de Young à partir des éléments inverses de la matrice de cisaillement en utilisant les formules suivantes:

$$\begin{aligned} E_X &= S_{11}^{-1} \\ E_Y &= S_{22}^{-1} \\ E_Z &= S_{33}^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

Où S_{ij} sont les constantes de la matrice de cisaillement.

L'utilisation des ces formules nous a permis de trouver les valeurs suivantes: $E_x = 78.14$ GPa, $E_y = 51.98$ GPa, et $E_z = 36.90$ GPa.

II.2.2.e. Vitesses des ondes élastiques

Les vitesses acoustiques sont dérivées du module de rigidité B_0 et du module de cisaillement G_0 du matériau, ainsi que de sa densité (dans notre cas $\rho = 4.36$ g/cm³). Les vitesses acoustiques (transversale et longitudinale) sont calculées à partir des formules suivantes:

$$V_s = \sqrt{\frac{G_0}{\rho}} \quad (10)$$

$$V_p = \sqrt{\frac{4G_0 + 3B_0}{3\rho}} \quad (11)$$

Dans cette étude nous trouvons $V_p = 4.289$ km/s et $V_s = 2.275$ km/s.

II.2.2.f. Coefficient de Poisson

Le coefficient de poisson est déduit en utilisant les vitesses d'onde comme suit:

$$\nu = \frac{\left(\frac{V_p}{V_s}\right)^2 - 2}{2\left[\left(\frac{V_p}{V_s}\right)^2 - 1\right]} \quad (12)$$

Pour notre étude nous trouvons un coefficient de poisson de 0.304.

Afin de tester la fiabilité du potentiel utilisé, nous présentons dans le Tableau 2.3 nos résultats concernant le module de rigidité de la withérite, la trigonale, la post-aragonite et la phase pyroxène. Nous remarquons que nos valeurs pour la phase withérite sont en meilleur accord avec l'expérimentation [32] qu'avec les calculs théoriques récents de Ono et al. [36].

Tableau 2.3 module de rigidité pour les différentes phases de BaCO₃.

	B(GPa)	D'autres études	V ₀ (Å ³)	D'autres études
Withérite	50.11	50.4 [32] ; 47.24 [36]	150.28	151.95 [32] ; 159.66 [36]
Trigonal	56.88	37.1 [36]	134.059	148.8 [36]
Post-aragonite	65.56	84 [34] ; 60.66 [36]	132.80	129 [34] ; 138.48 [36]
Pyroxene-like	118.94	63.68 [36]	112.46	134.84 [36]

C.M. Holl et al, 2000.[32]

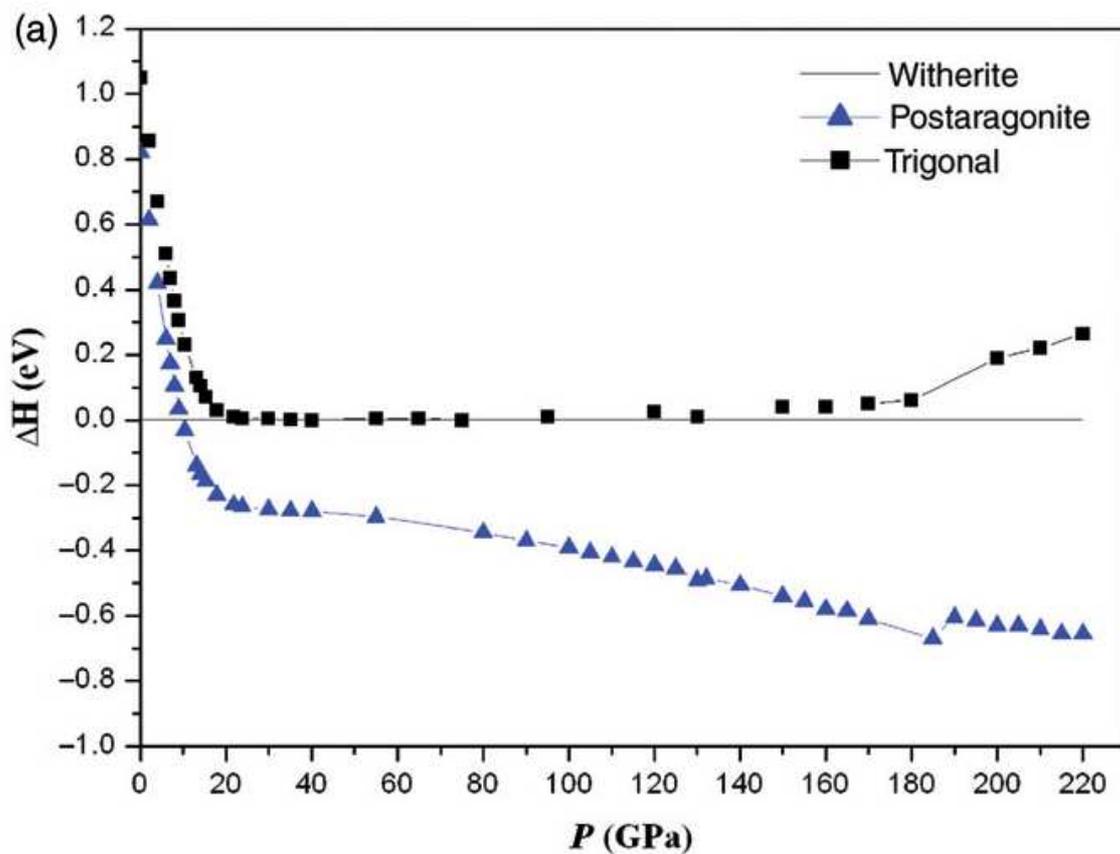
S. Ono, 2007.[34]

S. Ono, et al., 2008.[36]

La figure 3.3.a montre la variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque phase. Nous pouvons remarquer que la phase trigonale est métastable quelque soit la pression appliquée. À pression ambiante, la phase la plus stable est la phase withérite, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [33]. Lorsque la pression augmente, la phase post-aragonite devient plus stable que la phase withérite. La pression de transition a été estimée à 9.67 GPa avec un changement de densité de 7.35% ce qui est très proche des découvertes expérimentales [32,33]. Cette phase est assez dense et est basée sur le remplissage hexagonal des ions Ba²⁺ and O²⁻ proches, avec des cations en coordination 12, ce qui explique sa grande stabilité.

D'après la figure 3.3 nous pouvons remarquer que la phase post-aragonite est stable au delà de 76 GPa, où une transition vers une phase de type pyroxène a lieu à 76.76 GPa avec un changement de volume de 2.5% (Figure 3.3 b).

Cette structure contient des ions de carbonate tétraédrique (CO_4^{4-} and Ba^{2+}) de coordination 10 et reste stable à plus de 220 GPa. Concernant le BaCO_3 -V non identifié et les phases BaCO_3 -VI trouvées expérimentalement [33], nos calculs montrent que tous les deux ont la même structure post-aragonite et sont similaires de point de vue énergétique.



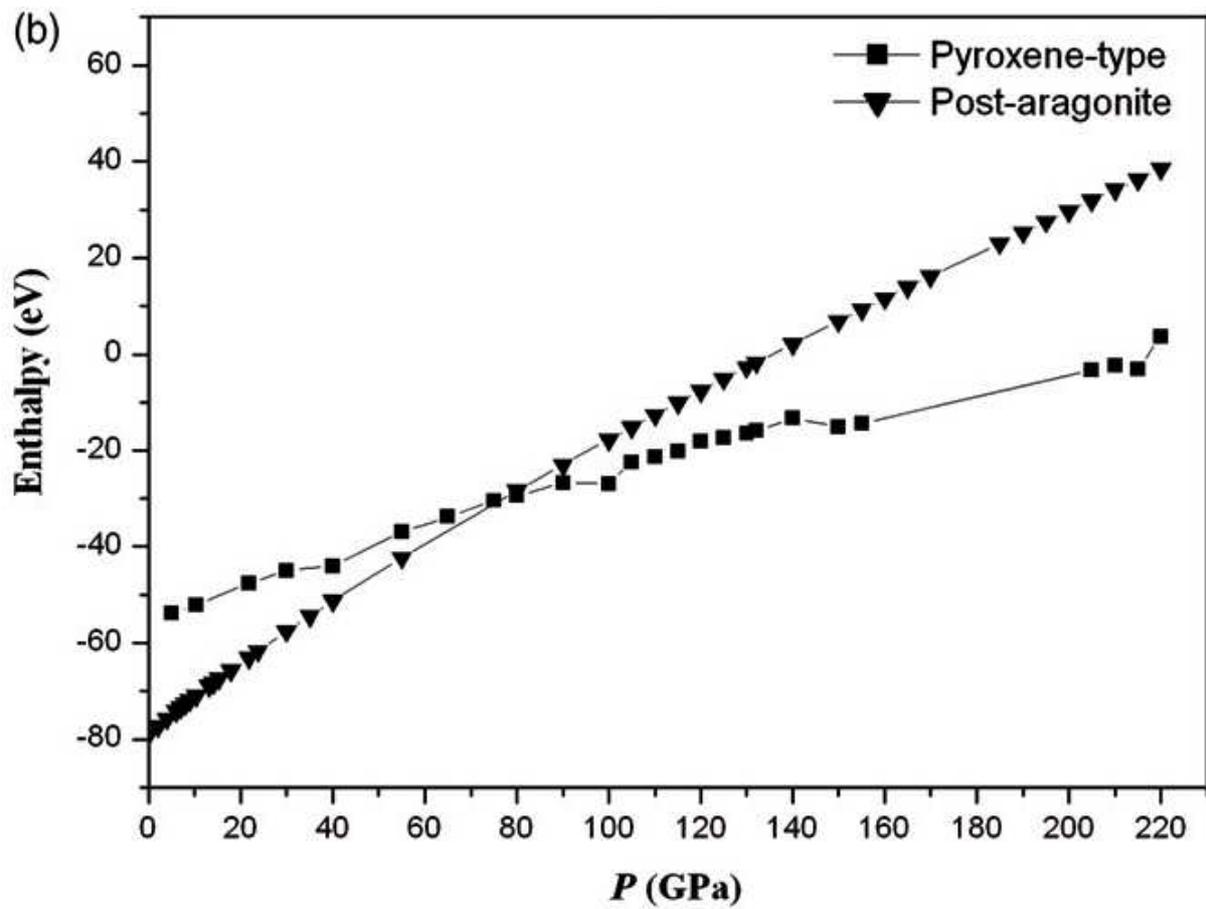


Figure 3.3. (a) La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les phases de BaCO₃ par rapport à la phase withérite et (b) variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour la phase post-aragonite et la phase pyroxène.

La figure 3.4.b montre le spectre de diffraction des rayons X calculé pour la phase post-aragonite à $P = 16$ GPa et à $T = 300$ K comparé aux mesures expérimentales d'Ono et al. [34] (figure 3.4.a). Le volume correspondant à cette structure est de 111.83 \AA^3 ; celui observé est de 113.66 \AA^3 [33]. Ces résultats montrent la fiabilité et la transférabilité du modèle de potentiel utilisé. Dans la figure 3.4.c nous calculons le spectre de diffraction des rayons X pour la structure pyroxène. Ces données prédictives sont obtenues à $P = 80$ GPa et à $T = 300$ K avec une longueur d'onde du rayon monochromatique incident de 0.4125 \AA . Le volume obtenu de la structure $C222_1$ est 91.47 \AA^3 , avec $a = 3.69 \text{ \AA}$, $b = 9.92 \text{ \AA}$ et $c = 4.99 \text{ \AA}$.

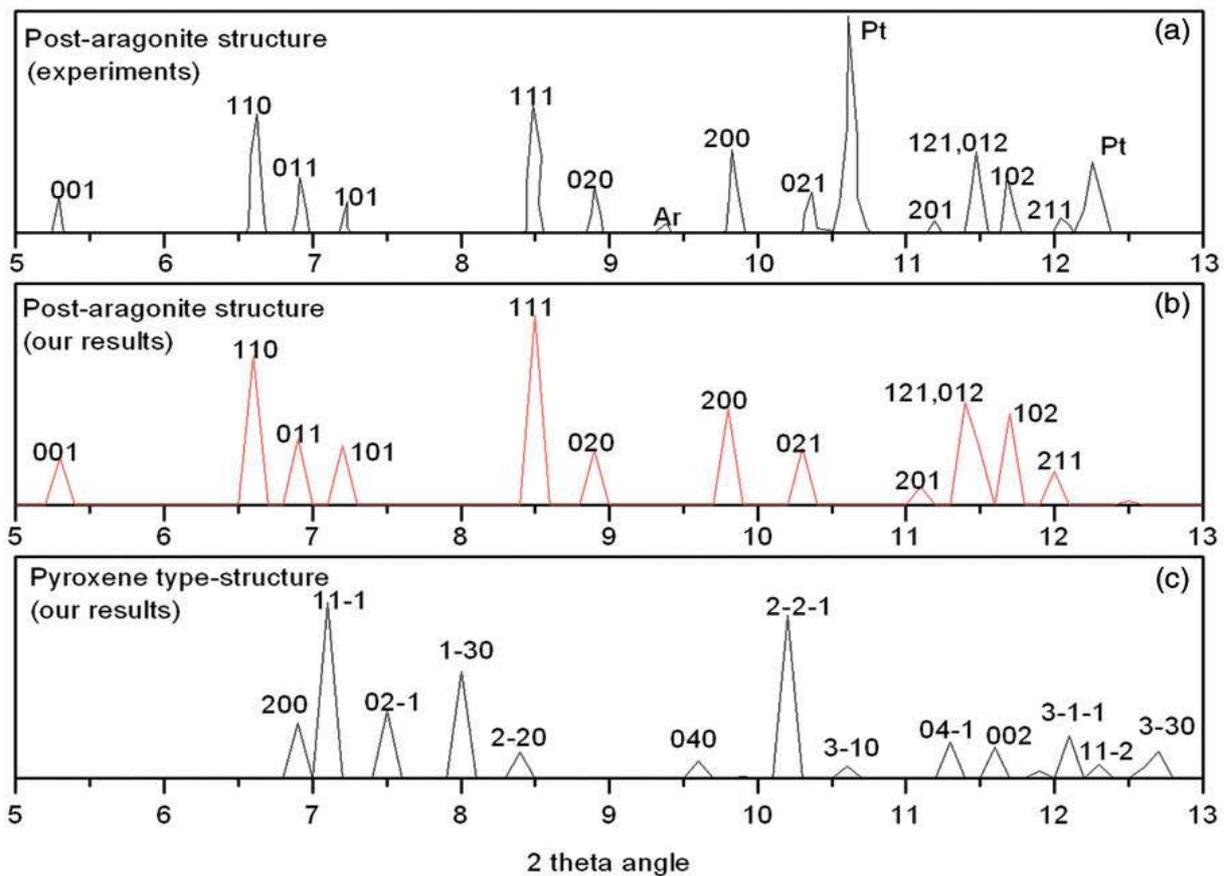


Figure 3.4. Les spectres de diffraction de BaCO_3 : (a) expérimental à 16 GPa, (b) nos résultats de simulation à 16 GPa dans la phase post-aragonite, (c) dans la structure pyroxène-type à 80 GPa.

II.3. Effet de la pression sur les propriétés structurales et mécaniques

La figure 3.5 montre la variation des paramètres a , b et c de la cellule unitaire de la phase post-aragonite avec une pression allant de 0 à 80 GPa. La variation sous pression de l'axe a est de la forme $a = 5.05179 - 0.01617 * P$ (expérimentalement: $a = 5.006 - 0.016 * P$), l'axe b est $b = 5.48447 - 0.0124P$ (expérimentalement: $b = 5.465 - 0.0119 * P$) et l'axe c est $c = 4.51209 - 0.00549 * P$ (expérimentalement $c = 4.551 - 0.006 * P$), où P est la pression exercée. Nous remarquons que l'axe c est de 50% moins compressible que les axes a ou b , qui ont des compressibilités similaires.

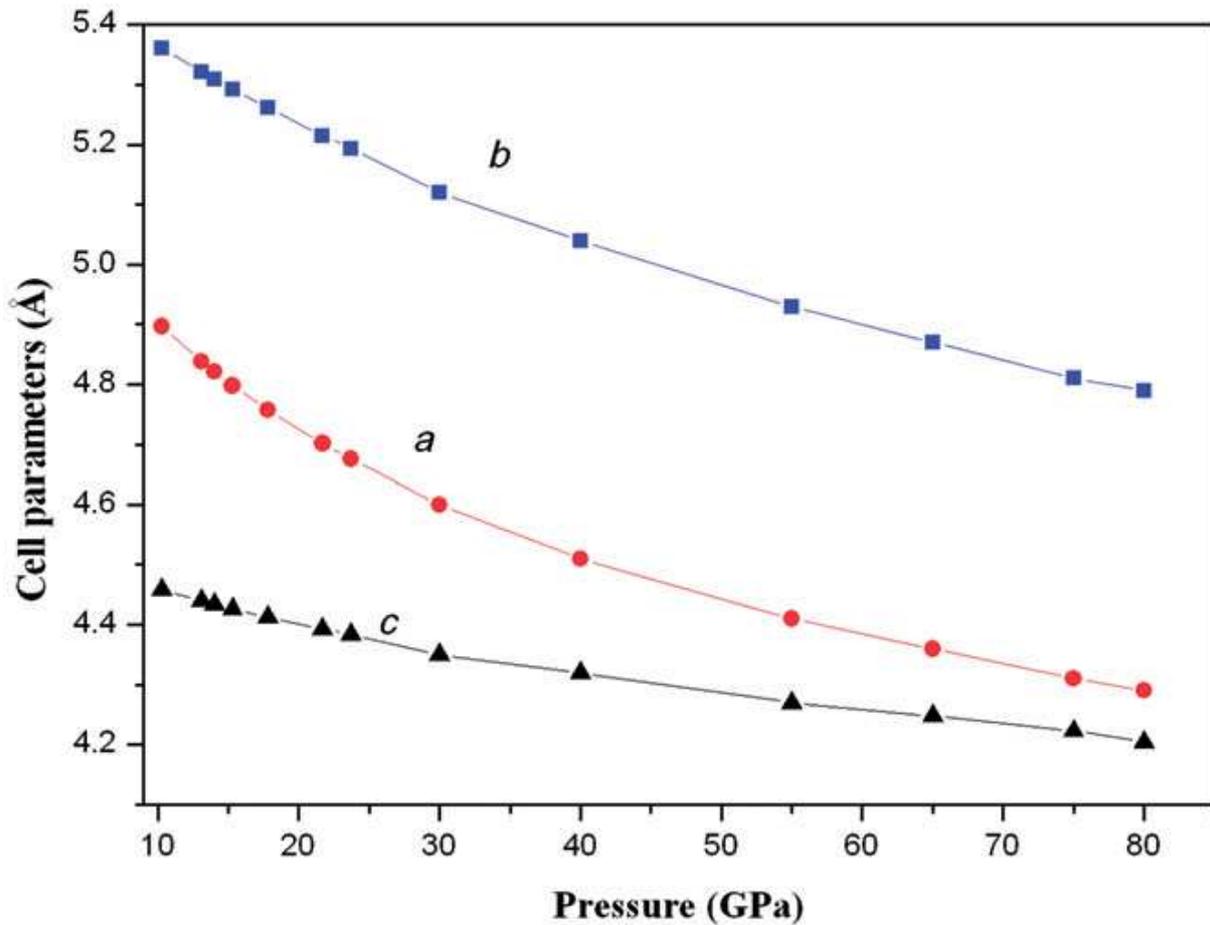
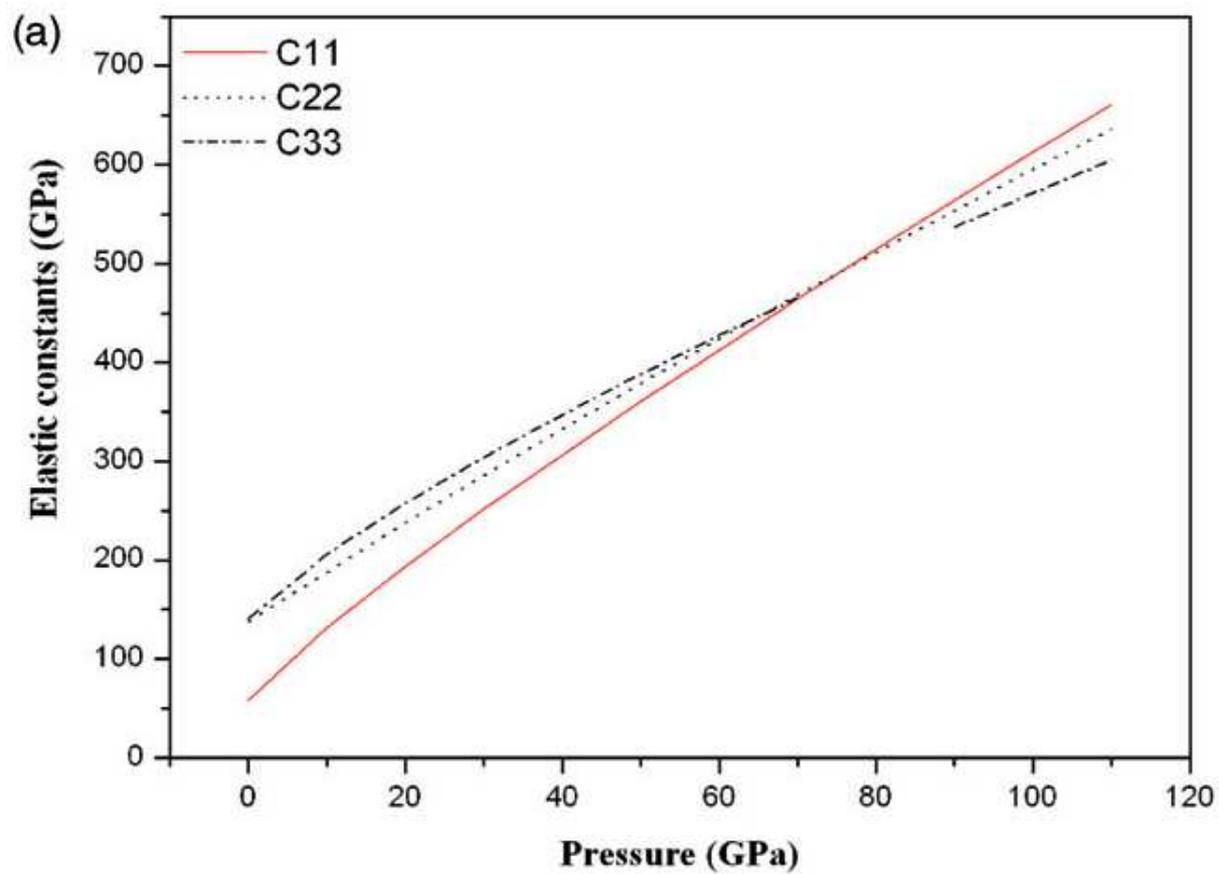


Figure 3.5. Effet de la pression sur les paramètres de maille de la phase post-aragonite.

Cette anisotropie observée expérimentalement [33] est due à un arrangement du CO_3^{2-} qui montre une structure parallèle perpendiculaire à l'axe a dans la phase post-aragonite.

Les transitions de phase des matériaux sont fortement reliées à une instabilité structurale et induisent donc des changements dans le comportement élastique tout comme la vitesse sismique se propageant dans le manteau terrestre. Le comportement des propriétés élastiques pourrait donner une indication sur la symétrie de la phase de haute pression.

La figure 3.6 montre les constants élastiques statiques de la structure post-aragonite. On peut remarquer immédiatement que C_{44} est considérablement plus élevé que C_{55} et C_{66} , ce qui exprime la résistance à la direction des cisaillements $(0\ 0\ 1)$ pour la phase post-aragonite. C_{11} est plus petit que C_{22} et C_{33} sous basse pression (de 0 à 50 GPa), ce qui montre que cette structure est plus compressive dans la direction perpendiculaire aux couches (couches parallèles au plan $(1\ 0\ 0)$).



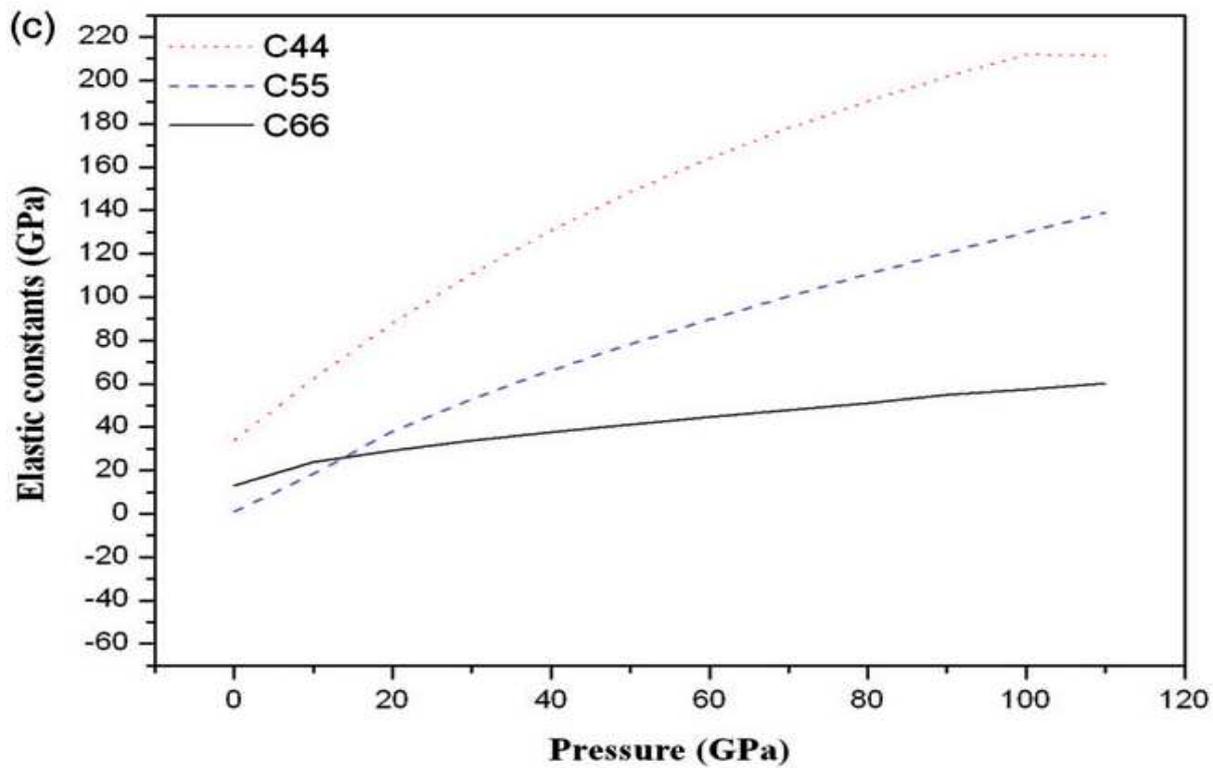
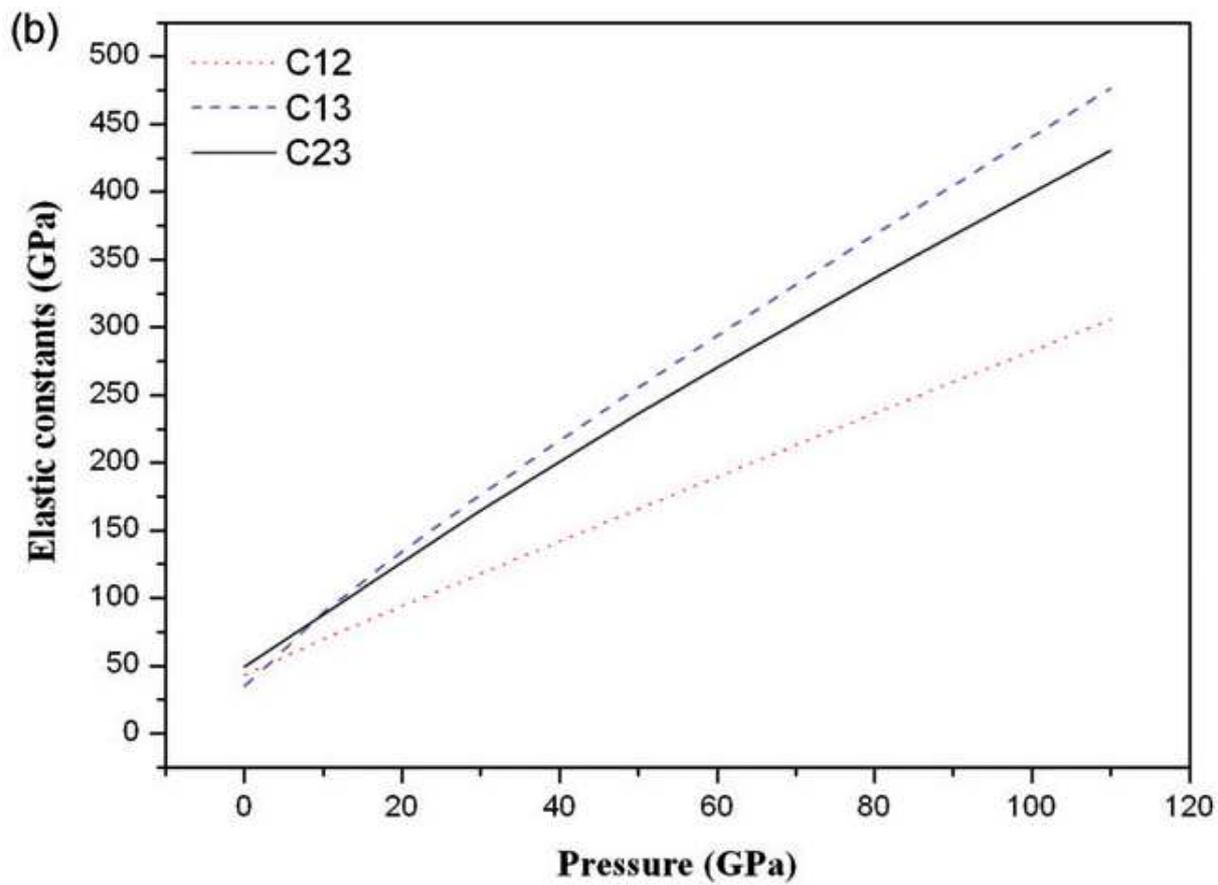


Figure 3.6.: Constantes élastiques en fonction de la pression pour la phase post-aragonite: (a) C_{11} , C_{22} et C_{33} ; (b) C_{12} , C_{13} et C_{23} ; (c) C_{44} , C_{55} et C_{66} .

La dépendance en pression des modules de rigidité (B) et de cisaillement (G) obtenu par les approximations de Voigt – Reuss – Hill [17] sont présentés dans le Figure 3.7.a pour les deux phases withérite et post-aragonite. À $P = 0$ GPa, le module de rigidité de la phase post-aragonite (59.15 GPa) est plus important que celui de la phase withérite (50.11 GPa). Par contre, il est inférieur à G (22.28 GPa) pour la phase post-aragonite contre 22.58 GPa pour la phase withérite. Lorsque la pression augmente, B et G diminuent et ont une valeur minimale à une pression autour du point de transition ($P = 10$ GPa). Pour une pression plus élevée, ils varient linéairement et les deux phases sont très similaires pour une grande partie de l'échelle de pression.

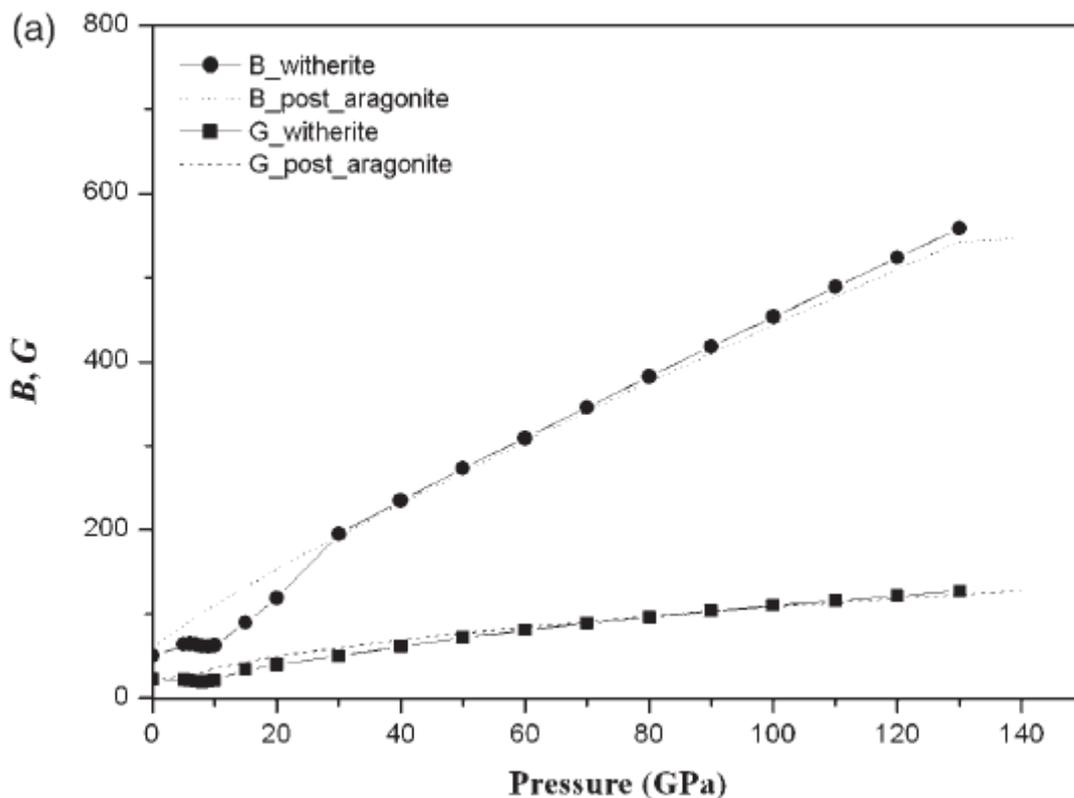


Figure 3.7.a. Variation du module de rigidité et module de cisaillement en fonction de la pression des deux phases de la withérite et la post-aragonite.

A partir des modules d'élasticité, nous calculons la moyenne des vitesses d'onde de compression (P) et de cisaillement (S), comme le montre la figure 3.7.b. A pression nulle, toutes les vitesses sont plus petites que celles de la phase post aragonite. V_p et V_s de la phase withérite présentent une atténuation à l'approche de la pression de transition (autour de $P = 10$ GPa), ce qui est plus prononcé dans le cas de V_p que V_s . À une pression supérieure, V_p et V_s de la phase post-aragonite sont plus petits que ceux de la structure withérite.

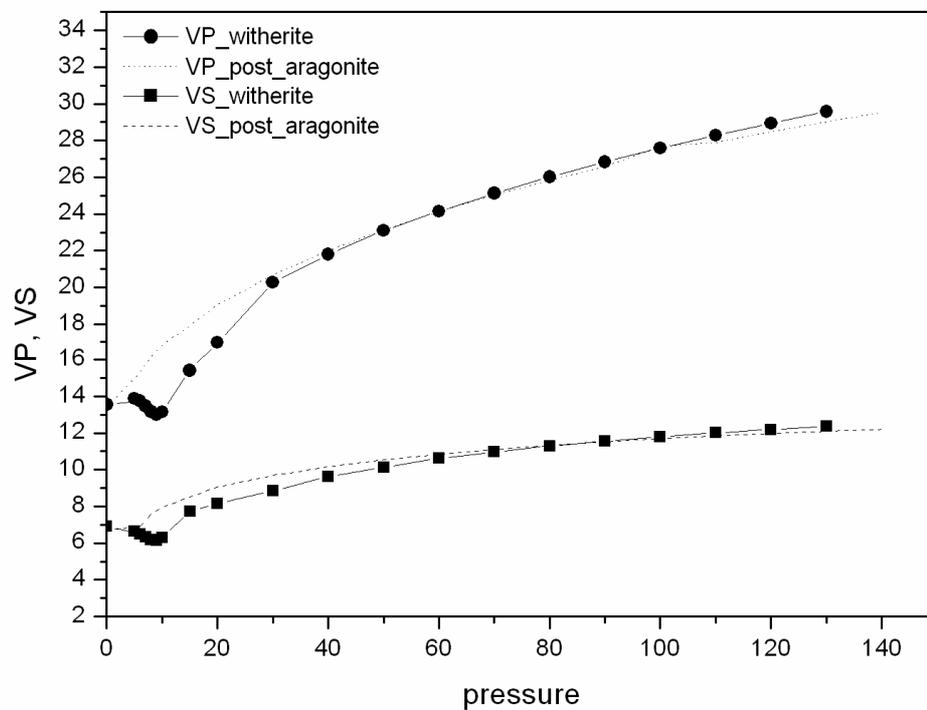


Figure 3.7.b. Variation des vitesses d'onde de compression (P) et de cisaillement (S) en fonction de la pression pour les phases withérite et post-aragonite.

Conclusion

En conclusion, nous avons exploré les phases de haute pression du BaCO_3 en utilisant un nouveau modèle potentiel. Nos résultats de calcul de l'enthalpie montrent que la phase trigonale est métastable. À 9.67 GPa, BaCO_3 se transforme en phase post-aragonite avec une résistance le long de la direction du cisaillement (0 0 1) et une haute compressibilité dans une direction perpendiculaire aux couches. Une atténuation est observée pour le module de rigidité, le module de cisaillement et les vitesses des ondes élastiques quand ils approchent la pression de transition. Nos spectres de diffractions de rayon X calculés à 16 GPa s'accordent très bien avec les mesures expérimentales [33]. A 76 GPa, la phase de type pyroxène se trouve la plus stable énergétiquement au delà de 220 GPa. Ainsi, nous avons présenté des calculs prédictifs du spectre de diffraction du rayon X à 80 GPa. Nos résultats montrent que les structures $\text{BaCO}_3\text{-V}$ et $\text{BaCO}_3\text{-VI}$, trouvées expérimentalement, sont énergétiquement similaires à la phase post-aragonite.

Références

- [1] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, **48**, 13115–13118.
- [2] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, **6**, 15–50.
- [3] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**, 11169–11186.
- [4] Perdew, J. P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K. A., Pederson, M.R. and Singh, D. J. (1992) Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, **46**, 6671–6687.
- [5] Blöchl, P. E. (1994) Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, **50**, 17953–17979.
- [6] Kresse, G. and Joubert, J. (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, **59**, 1758–1775.
- [7] Dubrovinsky, L. S., Saxena, S. K., Lazor, P., Ahuja, R., Eriksson, O., Wills, J.M. and Johansson, B. (1997) Experimental and theoretical identification of new high-pressure phase of silica. *Nature*, **388**, 362–365.
- [8] Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L.S., Ahuja, R., Osorio-Guillen, J.M. and Johansson, B. (2001) Experimental and theoretical identification of new high pressure TiO₂ Polymorph. *Physical Review Letters*, **87**, 275–501.
- [9] Murnaghan, F.D. (1944) The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **30**, 244–247.
- [10] Birch, F. (1947) Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, **71**, 809–824.

- [11] Birch, F. (1978) Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K. *Journal of Geophysical Research*, **83**(B3), 1257–1268.
- [12] Zhang, J. and Reeder, R.J. (1999) Comparative compressibilities of calcite-structure carbonates: Derivation from empirical relations. *American Mineralogist*, **84**, 861–870.
- [13] Effenberger, H., Mereiter, K. and Zemmann, J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Zeitschrift für Kristallographie*, **156**, 233–243.
- [14] Ono, S., Kikegawa, T., Ohishi, Y., and Tsuchiya, J. (2005) Post-aragonite phase transformation in CaCO₃ at 40 GPa. *American Mineralogist*, **90**, 667–671.
- [15] Oganov, A.R., Glass, C.W. and Ono, S. (2006), High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 95–103.
- [16] Arapan, S., Souza de Almeida, J., and Ahuja, R. (2007) Formation of sp³ hybridized bonds and stability of CaCO₃ at very high pressure. *Physical Review Letters*, **98**, 268501–268504.
- [17] Nielsein, O. H. and Martin. (1983) R. M. First-Principles Calculation of stress. *Physical Review letters*, **50**, 697.
- [18] Le Page, Y. and Saxe. P. (2001) Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab-initio total energy calculations. *Physical Review B*, **63**, 174103.
- [19] Le Page, Y. and Saxe, P. (2002) Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab-initio calculations of stress. *Physical Review B*, **65**, 104104.
- [20] Dandekar, D.P. and A. L. Ruoff, "Temperature dependence of the elastic constants of calcite between 160 and 300 K," *J. Appl. Phys.* **39**, 6004-6009 (1986).

- [21] Landoldt-Börnstein (1992). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Crystal and Solid State Physics, **29**, Eds. A. G. Every and A. K. McCurdy, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.
- [22] Berrymann, J.G. (2005) Bounds and self-consistent estimates for elastic constants of random polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries. *Journal of the Mechanics and Physiques of solids*, **53**, 2141–2173.
- [23] Le Page, Y., Saxe, P. and Rodgers, J.R. (2002) Ab initio stiffness for low quartz and calcite. *Physical states solidi B*, **229**, 1155–1161.
- [24] Aydinol, M.K., Mantese, J.V. and Alpay, S.P (2007) A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 *Journal Of Physics.: Condens. Matter* **19** (2007) 496210 (23pp).
- [25] Maslen E N, Streltsov V A, Streltsova N R and Ishizawa N (1995) Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO_3 , MgCO_3 and MnCO_3 *Acta Crystallographica. B* **51** 929–939.
- [26] Cygan et al (2001).
- [27] Chien-Chih Chen, Chung-Cherng Lin, Lin-Gun Liu, Stanislav V.Sinogeikin and Jay D. Bass. (2001) "Elasticity of single-crystal calcite and rhodochrosite by Brillouin spectroscopy" *American Mineralogist*, Volume 86, pages 1525–1529.
- [28] Dandekar, D.P. (1986a) Variation in the elastic constants of calcite with temperature. *Journal of Applied Physics*, **39**, 3694–3699.
- [29] Dandekar, D.P. (1986b) Pressure dependence of the elastic constants of calcite. *Physical Review*, **172**, 873–877.
- [30] Hearmon, R.F.S. (1946) The elastic constants of anisotropic minerals, *Review of Modern Physics*, **18**, 409–440.

- [31] V. Thanh, D. and Lacam, A. (1984) Experimental study of the elasticity of single crystalline calcite under high pressure (the calcite-calcite II transition at 14.6 kbar). *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **34**, 195–203.
- [32] C.M. Holl, J.R. Smyth, H.M.S. Laustsen, S.D. Jacobsen and R.T. Downs, *phys. Chem. Miner.* 27 (2000) p.467.
- [33] S. Ono, J.P. Brodholt and G.D. Price, Personal communication.
- [34] S. Ono, *Phys. Chem. Miner.* 34 (2007) p.215.
- [35] Gale, J.D. and Rohl, A.L., (2003), The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol Simulat* 29, 291–341.
- [36] S. Ono, J.P. Brodholt and G.D. Price, *Mineral. Mag.* 27 (2008) p.659.
- [37] W. Sekkal, N. Taleb, A.Zaoui, and I. Shahrour, *Am. Mineral.* 93 (2008) p.1608.
- [38] C.C. Lin and L. Liu, *Phys. Chem. Miner.* 24 (1997) p.149.
- [39] I. Martinez, J. Zhang and R.J. Reeder, *Am. Mineral.* 81 (1996) p.611
- [40] A.R. Oganov, C.W. Glass and S. Ono, *Earth Planet. Sci. Lett.* 241 (2006) p.95.
- [41] D.K. Fisler, J.D. Gale and R.T. Cygan, *Am. Mineral.* 85 (2000) p.217.
- [42] T.D. Archer, S.E.A. Birse, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, J.D. Gale and R.T. Cygan, *phys. Chem.. Miner.* 30 (2003) p.416.
- [43] A.L. Rhol, K. Wright and J.D. Gale, *Am. Mineral.* 88 (2003) p.921.
- [44] S.C. Parker, J.O. Titiloye and G.W. Watson, *Phil. Trans. R Soc. London, Ser. A phys.Sci. Eng.* 344 (1993) p.37.
- [45] J.D. Gale, *Phil. Mag. B* 73 (1996) p.3.
- [46] J.D. Gale, *J. Chem. Soc. Farady T* 93 (1997) p.629.
- [47] R.J. Hill, *Mech. Phys. Solids* 11 (1963) p.357.

Chapitre III:

Etude comparative des propriétés thermodynamiques du CaCO_3 et BaCO_3

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude comparative des propriétés thermodynamiques des deux roches CaCO_3 et BaCO_3 en utilisant la méthode de dynamique moléculaire. Le champ de force utilisé est celui développé par Rohl et testé pour le CaCO_3 . Nous avons effectué un ajustement des paramètres de potentiel pour BaCO_3 selon la procédure présentée dans le chapitre précédent. La boîte de simulation utilisée est de $4 \times 4 \times 4$ unités de cellules pour le CaCO_3 et de $3 \times 5 \times 4$ pour le BaCO_3 avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions. L'équilibration de la température et de la pression a été effectuée en utilisant la méthode Nosé-Hoover dans l'ensemble NVT. L'algorithme d'intégration utilisé est celui de LeapFrog Verlet avec un pas de temps de 0.1 femtoseconde.

Dans ce qui suit nous allons montrer comment nous allons calculer les propriétés thermodynamiques à partir des propriétés vibrationnelles.

II. Propriétés thermodynamiques à partir des propriétés dynamiques

Il y a toute une gamme de quantités qui peuvent être facilement calculées à partir de la densité d'états de phonons. La précision avec laquelle elles sont déterminées dépend du nombre de points k sélectionnés pour l'intégration de la zone de Brillouin. Pour les systèmes ayant de grandes cellules unitaires, un petit nombre de points k , peut-être même seul le point Γ , sera suffisant. Ainsi, pour ces systèmes avec les petites cellules unitaires, il est important de choisir le bon nombre de points k par rapport à la convergence des propriétés calculées.

Pour une température $T = 0K$, on peut ainsi calculer l'énergie au point zéro *ZEP* (zero point energy):

$$ZEP = \sum_{\text{point } k} w_k \sum_{\text{tous les modes}} \frac{1}{2} h\nu$$

où w_k est le poids associé au point k donné. En principe, l'énergie *ZEP* devrait être ajoutée à l'énergie de réseau pour déterminer le rapport de la stabilité de deux structures différentes.

Pour des températures supérieures au zéro absolu, on peut calculer la fonction de partition vibrationnelle Z_{vib} , ce qui peut être facilement utilisé pour calculer trois autres propriétés thermodynamiques:

$$Z_{vib} = \sum_{\text{point } k} w_k \sum_{\text{tous les modes}} \left(1 - \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \right)^{-1}$$

Ainsi nous pouvons déduire l'entropie S_{vib} :

$$S_{vib} = R \ln Z_{vib} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T} \right)$$

l'énergie libre de Helmholtz A :

$$A = U - TS_{vib}$$

Où

$$U = U_{\text{énergie du réseau}} + U_{\text{énergie vibrationnelle}}$$

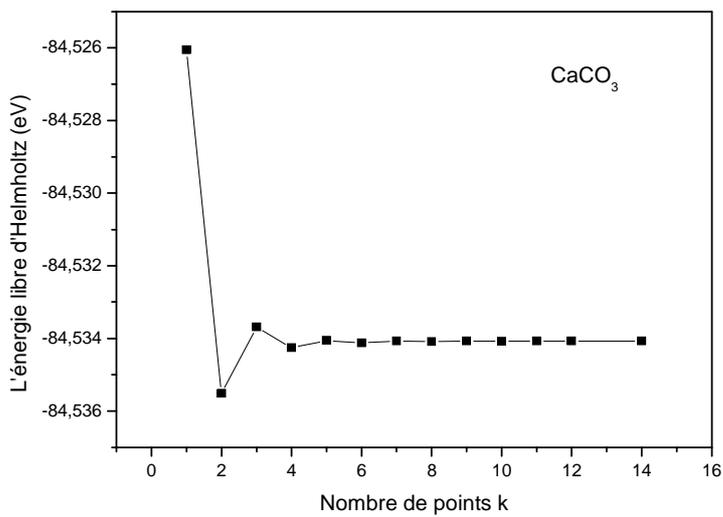
Et la chaleur spécifique à volume constant C_v :

$$C_v = RT \left(2 \left(\frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T} \right) + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{vib}}{\partial T^2} \right) \right)$$

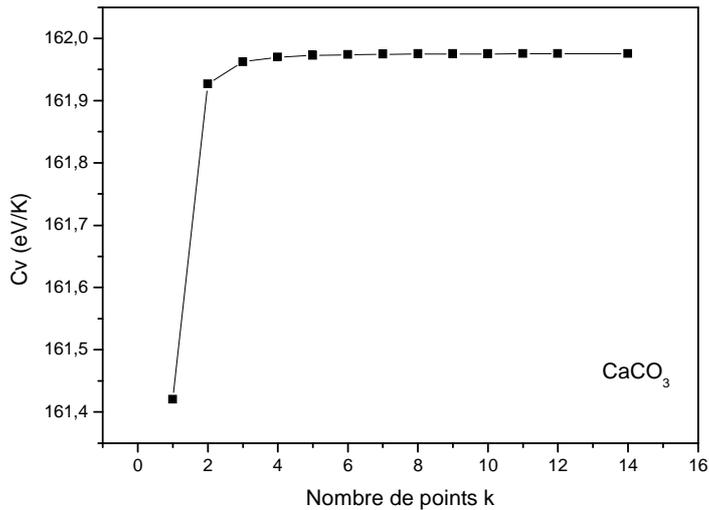
III. Résultats et discussions

III.1. Choix du nombre de points k

Nous présentons dans la figure 1 (a, b) le test réalisé pour le choix du nombre de points k pour le CaCO_3 , à travers le calcul de l'énergie libre d'Helmholtz A et de la chaleur spécifique à volume constant C_v .



(a)

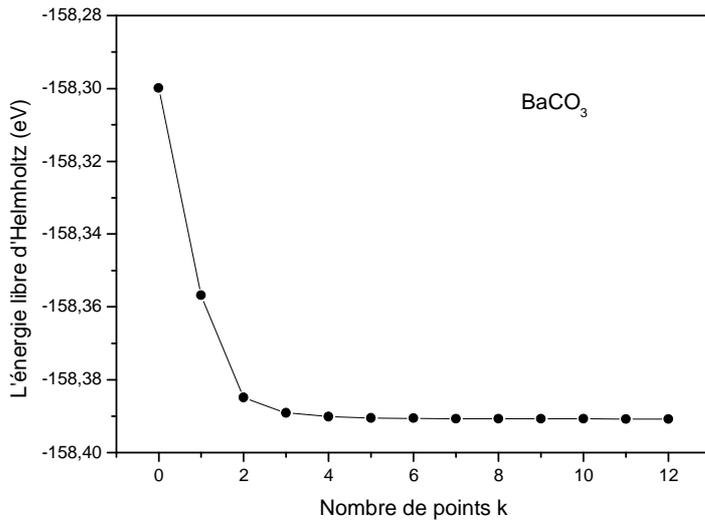


(b)

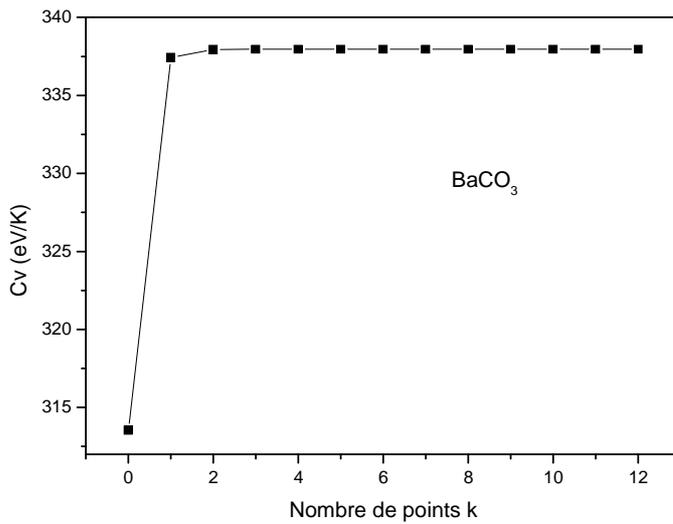
Figure 1 : Choix du nombre de points k pour le CaCO_3 .

Nous remarquons que la variation de A passe par un minimum pour un nombre de points k égale à 2 avant de se stabiliser quand ce dernier a une valeur de 5 (Figure 1, a). Pour la figure 1b, nous constatons que la courbe de C_V se stabilise quand le nombre de points k est égal à 4. Nous déduisons ainsi qu'à partir d'un nombre de points k égale à 6, les résultats obtenus auraient la même grandeur. Pour ce qui suit, nous avons choisi pour le CaCO_3 un nombre fixe correspondant à 8.

Les mêmes tests ont été établis pour le BaCO_3 pour le choix du nombre de points k nécessaire pour calculer les différentes propriétés thermodynamiques. Nous présentons, ainsi, nos résultats dans la figure 2 (a,b).



(a)



(b)

Figure 2 : Choix du nombre de points k pour le BaCO₃.

III.2. Calcul des propriétés thermodynamiques

Nous avons réalisé des simulations à différentes températures allant de 300K jusqu'à 1000K dans un ensemble NPT pour CaCO₃ et BaCO₃. L'équilibration du système a duré 200 picosecondes avant le calcul des différentes quantités thermodynamiques. Dans La figure 3,

nous présentons nos résultats obtenus pour l'énergie libre d'Helmholtz en fonction de la température. Nous remarquons que la variation est linéaire et décroissante pour le cas des deux roches suivant les relations mathématiques : $ZEP = -155,81413 - 0,00771 * T$ pour CaCO_3 et $ZEP = -83,39624 - 0,00336 * T$ pour BaCO_3 . Il est à noter que sous l'effet de température la roche CaCO_3 reste énergétiquement plus stable que BaCO_3 avec une énergie libre $ZEP \sim -156$ eV pour CaCO_3 , ce qui est le double de celle trouvée pour BaCO_3 ($ZEP \sim -84$ eV).

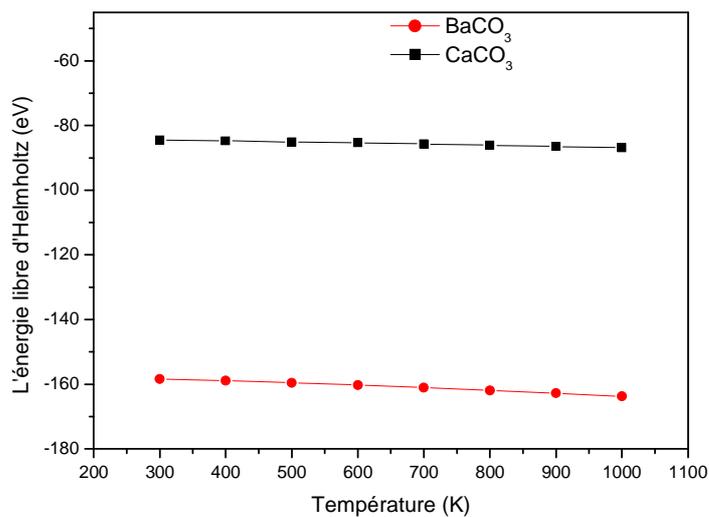


Figure 3 : Variation de l'énergie libre en fonction de la température.

Afin de mesurer le degré de désordre dans les deux roches lorsqu'elles sont soumises à différentes valeurs de la température, nous avons calculé l'entropie. Les résultats obtenus sont tracés dans la figure 4.

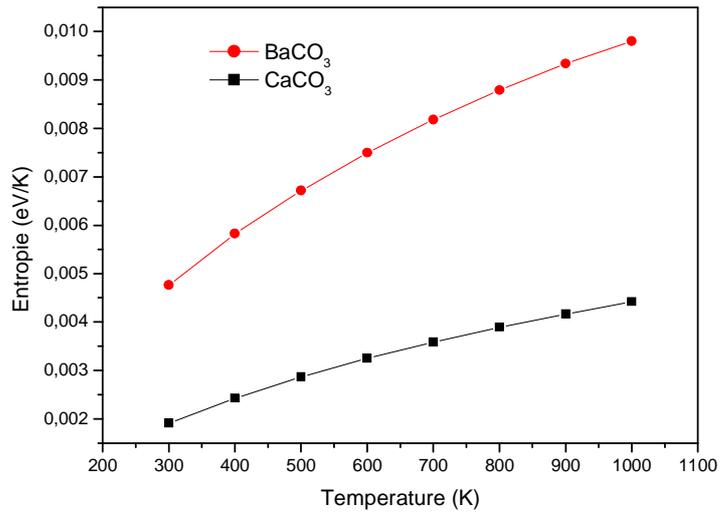
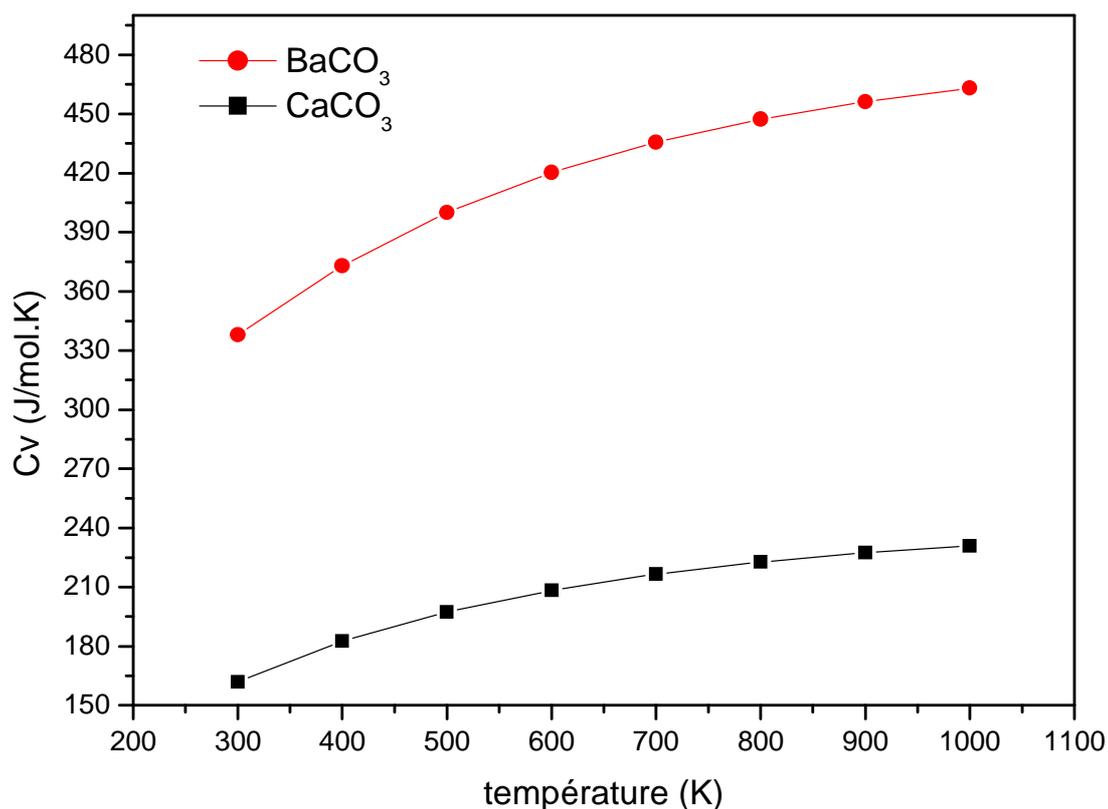


Figure 4 : Variation de l'entropie en fonction de la température.

Nous remarquons que les deux courbes suivent une variation linéaire et croissante avec l'augmentation de la température, avec une pente plus importante pour BaCO₃ ($S_{\text{BaCO}_3} = 0,00128 + 1,31027E^{-5} * T - 4,60833E^{-9} * T^2$, $S_{\text{CaCO}_3} = 2,33292E^{-4} + 6,28958E^{-6} * T - 2,12083E^{-9} * T^2$). Les valeurs d'entropie obtenues pour BaCO₃ sont nettement plus importantes que celles pour CaCO₃ ce qui explique un désordre plus important dans BaCO₃.

Dans la figure 5, nous avons tracé la variation de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) pour des températures allant de 300-1000 K.



Nous remarquons que C_v augmente avec l'augmentation de la température pour les deux roches et que les valeurs obtenues pour $BaCO_3$ sont le double de celles trouvées pour $CaCO_3$.

Nous donnons ainsi les relations mathématiques reliant C_v avec la température :

$$C_v \text{ (J/mol.K)} = 219,71923 + 0,47064 * T - 2,29304E^{-4} * T^2 \text{ pour } BaCO_3.$$

$$C_v \text{ (J/mol.K)} = 95,17696 + 0,26835 * T - 1,33897E^{-4} * T^2 \text{ pour } CaCO_3.$$

Conclusion

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre les différentes propriétés thermodynamiques de $CaCO_3$ et de $BaCO_3$ en procédant à une étude de type dynamique moléculaire basée sur des modèles de potentiel récemment développés. Ces quantités

thermodynamiques ont été obtenues à partir des propriétés vibrationnelles et dynamiques. En particulier, une variation linéaire de l'énergie libre d'Helmholtz en fonction de la température a été notée dans le cas des deux roches. De même pour le désordre où nous remarquons que les deux courbes suivent une variation linéaire et croissante avec l'augmentation de la température, avec une pente plus importante pour BaCO_3 . Enfin C_v augmente avec l'augmentation de la température pour les deux roches. Cependant les valeurs obtenues pour BaCO_3 sont le double de celles trouvées pour CaCO_3 .

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé deux types d'approches (*ab initio* et dynamique moléculaire classique) afin d'étudier les propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques ainsi que les différentes phases sous pressions de la calcite et de la withérite.

Pour la calcite nous avons trouvé qu'à pression ambiante il y a une stabilité dans la phase trigonale. Le point d'intersection retrouvé donne la valeur de la pression de transition de la phase calcite vers la phase aragonite correspond à 3.3 GPa. Une transition de second ordre est retrouvée entre les phases aragonite et post-aragonite pour une valeur de pression de 40 GPa. La gamme obtenue pour la transition de phase structurale sous pression confirme celle thermodynamiquement établie et montre une bonne cohérence avec les mesures expérimentales. Par ailleurs, sous une pression hydrostatique les paramètres de maille (a et c) de la calcite décroissent avec la pression. Notre étude montre également qu'il y a plus de compressibilité suivant l'axe c que suivant l'axe a, ce qui peut induire une forte anisotropie des propriétés physiques du système.

De même des résultats très encourageants ont été trouvés concernant les différentes quantités mécaniques comme le module de rigidité et les constantes d'élasticité qui s'accordent bien avec les valeurs expérimentales. La variation des constantes élastiques avec la pression montre une tendance linéaire augmentant avec la pression. Cependant la valeur de C_{44} diminue rapidement avec la pression allant de 3.3 à 3.6 GPa, ce qui affecte ainsi le comportement de la vitesse acoustique qui peut-être assigné à une transition de phase vers un système aragonite.

Concernant nos travaux sur la withérite, nous avons exploré les différentes phases structurales sous haute pression en utilisant la dynamique moléculaire basée sur un nouveau modèle de potentiel. Nos résultats relatifs au calcul de l'enthalpie sous pression montrent que la phase trigonale est métastable. À 9.67 GPa, BaCO_3 se transforme en phase post-aragonite avec une résistance le long de la direction du cisaillement (0 0 1) et une haute compressibilité dans une direction perpendiculaire aux couches. Une atténuation est observée pour le module de rigidité, le module de cisaillement et les vitesses des ondes élastiques quand ils approchent la pression de transition. En outre, nos spectres de diffractions de rayon X calculés à 16 GPa ont montré un très bon accord avec les mesures expérimentales. A 76 GPa, la phase de type pyroxène se trouve la plus stable énergétiquement au delà de 220 GPa. Ainsi, nous avons présenté nos calculs du spectre de diffraction du rayon X à 80 GPa, qui sont purement prédictifs. Nos résultats montrent aussi que les structures $\text{BaCO}_3\text{-V}$ et $\text{BaCO}_3\text{-VI}$, trouvées expérimentalement, sont énergétiquement similaires à la phase post-aragonite.

Enfin nous avons évalué les différentes quantités thermodynamiques de la calcite et de la withérite à partir des propriétés vibrationnelles. En particulier, une variation linéaire de l'énergie libre d'Helmholtz en fonction de la température a été notée dans le cas des deux roches. De même pour le désordre où nous avons remarqué que les deux courbes suivent une variation linéaire et croissante avec l'augmentation de la température, avec une pente plus importante pour BaCO_3 . Enfin le calcul de C_v montre une augmentation avec la température pour les deux roches en notant au passage que les valeurs obtenues pour BaCO_3 sont le double de celles trouvées pour CaCO_3 .

Résumé

Dans cette thèse nous faisons appel à deux méthodes performantes: la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode de pseudopotentiel, et la dynamique moléculaire afin de comprendre et d'analyser les différentes propriétés de la calcite et de la withérite. En particulier nous nous sommes focalisés sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques de ces deux roches. L'ensemble des quantités évaluées (constante d'élasticité, module de compressibilité, chaleur spécifique,...) se comparent parfaitement avec l'expérimental ou constituent des prédictions fiables pour de futurs travaux sur ces roches. L'effet de haute pression hydrostatique montre, à travers un calcul de l'énergie totale et de l'enthalpie de formation, la transition vers de nouvelles phases structurellement différentes avec, par conséquent, des propriétés complètement nouvelles. En outre, les spectres de diffractions de rayon X calculés montrent encore une fois le bon accord de nos résultats avec les mesures expérimentales existantes, ce qui confirme la validité de la méthode et du potentiel utilisés. Par ailleurs, les nouveaux paramètres de potentiel développés dans cette thèse pour la dynamique moléculaire classique pourront permettre de futures études en la matière.

Abstract

In this thesis we use two efficient methods: the density functional theory (DFT) based on pseudopotential method, and molecular dynamics to understand and analyze the different properties of calcite and witherite. In particular we focused on the mechanical and thermodynamic properties of these two rocks. The computed quantities (elastic constants, bulk modulus, specific heat, ...) compare well with the experimental or constitute reliable predictions for future work on these rocks. The effect of high hydrostatic pressure shows, through a calculation of total energy and enthalpy of formation, transition to new phases, which are structurally different and, consequently, with new properties. In addition, the calculated X-ray spectra show again the good agreement of our results with existing experimental measurements, confirming the validity of the method and the potential used. Moreover, new potential parameters developed in this thesis for the classical molecular dynamics will enable future studies in this area.