

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université El-Hadj Lakhdar-Batna-



THESE

Présentée au Département des Sciences de la Matière

Faculté des Sciences

Pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE

Présentée Par

BEDDIAF Raouf

Thème

*Etude de quelques problèmes quantiques dans le cadre du formalisme
de la DFT : Application à l'étude d'alliages métalliques binaires*

Soutenu le 01/06/2015, devant le jury :

Président :	Aissa BELGACEM BOUZIDA	Pr. U.Batna
Rapporteur :	Yassine DJABALLAH	Pr. U.Batna
Examineurs :	Eldjemai BELBACHA	Pr. U.Batna
	Zoulikha CHARIFI	Pr. U.Msila
	Djamel RACHED	Pr. U.Sidi Bellabes
	Hakim BAAZIZ	Pr. U.Msila

Année Universitaire : 2014-2015

REMERCIEMENTS

A Monsieur Yassine Djaballah,

Professeur à l'université de Batna pour l'aide précieuse qu'il m'a prodiguée. J'espère que vous trouverez dans l'accomplissement de ce travail, le produit bénéfique de votre encadrement. Mes plus sincères remerciements.

A Monsieur le président de jury, Pr Aissa Belgacem Bouzida

Pour avoir accepté de présider notre jury de thèse et d'évaluer la valeur scientifique de notre travail et qui m'a toujours encouragé et soutenue. Je le remercie surtout pour sa disponibilité et son extrême gentillesse mais aussi pour nous avoir fait l'honneur d'examiner notre travail. Merci.

A Monsieur Eldjemai BELBACHA

Professeur à l'Université de Batna qui m'a fait l'honneur de juger notre modeste travail.

A Monsieur Hakim BAAZIZ

Professeur à l'université de Msila qui nous a fait l'honneur de siéger à notre jury de thèse.

A Madame Zoulikha CHARIFI

Professeur à l'université de Msila qui nous a fait l'honneur de participer à notre jury de thèse.

A Monsieur Djamel Rached

Professeur à l'université de Sidi Belabbes d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

A Monsieur Hichem BOUDERBA.

Maitre de conférences à l'Université de Ghardaïa qui m'a apporté un soutien sans faille tout au long de mon parcours de recherche et qui m'a initié au calcul Ab-initio malgré ses lourdes responsabilités et sans lequel je n'aurais jamais pu réaliser ce travail.

DEDICACES

Avant tout je remercie dieu le tout puissant.

Je dédie mon travail à ma chère épouse pour ses encouragements et son soutien permanent et pour son sens de la responsabilité et son respect pour la science, sans elle je n'aurai jamais pu achever ce travail...un grand merci.

A mes chers parents. Ils m'ont toujours encouragé à poursuivre mes études supérieures et n'ont tarit aucun moyen pour que cela arrive. Voilà mon cher père je suis arrivé à réaliser ton rêve et j'espère que tu seras fier de moi tout autant que ma mère. Que dieu vous garde pour moi car j'aurais toujours besoin de vous.

Je dédie ce travail à mes enfants ; ma princesse Amira, mon petit homme Abdel Mouyz et ma chère Ines, ils ont tous les trois souffert de mon absence et mes excès de colère. J'espère que vous serez fières de votre père et que cela vous serve d'exemple pour avancer dans la vie et réussir dans vos carrières.

A la mémoire de ma chère grand- mère Fatima Zohra. J'aurais souhaité sa présence à mes côtés.

A mes beaux-parents pour leur soutien et leurs prières.

A mes chers oncles Farid Beddiaf et Ammar Affar d'avoir été toujours là pour moi.

A mes frères et sœurs surtout mon cher Mayez.

A ma belle-famille surtout Wazna et Ammar Ayachi, Shahrazede et Feth allah Tbahrity, pour leur soutien et encouragements.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation : $ \nabla n(\vec{r}) $, gradient de la densité électronique ; $\Delta n_{i\sigma}(\vec{r})$, laplacien de la densité de spin orbitaire; $\tau(\vec{r})$, densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées $\sigma = \uparrow, \downarrow$; $n_{i\sigma} = \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) ^2$	27
Tableau 2 : Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange corrélation et la base dans le cadre de la DFT.....	40
Tableau 3 : Paramètres de structure calculés pour plusieurs allotropes des éléments pur Ba et Si avec les valeurs expérimentaux.....	57
Table 4 : Les volumes atomique calculés ($V_0, \text{\AA}^3/\text{atom}$), ainsi que les bulk modulus (B_0, GPa), et leurs dérivés (B') pour Ba et Si.....	58
Tableau 5 : Paramètres structurales des composés définis dans le système Ba-Si calculés avec la LDA et la GGA et comparés avec les paramètres expérimentaux.....	62
Tableau 6 : Paramètres structurales des composés définis dans le système Ba-Si calculés avec la LDA et la GGA ainsi que les coordonnées réduites des atomes au sein de la maille primitive. et comparés avec les paramètres expérimentaux. Les erreurs relatives des paramètres de mailles comparés aux résultats expérimentaux sont indiquées par le champ err. L'erreur maximale est notée en gras.....	63
Tableau 7 : Enthalpies de formation calculées des composés définis du système Ba-Si.....	66
Tableau 8 : Les déformations utilisées pour calculer les coefficients de rigidité C_{ij} avec $\delta = \pm 0.003$	78
Tableau 9 : Le volume d'équilibre ($V_0, \text{\AA}^3/\text{atom}$) et le module de compressibilité (bulk modulus) (B_0, GPa) ainsi que ça première dérivé calculés pour <i>Ba</i> et <i>Si</i>	80
Tableau 10 : Le volume d'équilibre ($V_0, \text{\AA}^3/\text{atom}$) et le module de compressibilité (bulk modulus) (B_0, GPa) ainsi que ça première et seconde dérivés (B'_0, GPa), (B''_0, GPa^{-1}) calculés pour les polymorphes du <i>Ba Si</i> ₂	81
Tableau 11 : Les coefficients d'élasticité calculés pour la structure <i>hP12</i> à la pression de transition (6.88 GPa), les résultats sont données on GPa.....	84
Tableau 12 : Les modules d'élasticités(en GPa) et le coefficient de Poisson du polymorphe <i>BaSi</i> ₂ en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill.....	85
Tableau 13 : Paramètres de la modélisation thermodynamique du système Ba-Si.....	116
Tableau 14 : Températures et compositions des réactions invariantes du système Ba-Si.....	118
Tableau 15 : Enthalpies de formation expérimentales et calculées des composés définis du système Ba-Si.....	119

Liste des figures

Figure 1 : - (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel (Ref. [13]).....	22
Figure 2 : - Résolution auto-cohérente du système d'équations de Schrödinger à un corps.....	26
Figure 3 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent.....	39
Figure 4 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.....	41
Figure 5 : Convergence en points-k pour une maille primitive. $E_{cut}=440$ eV. Fonctionnelle GGA Baryum (cubique centré).(b) Silicium (diamond).(c) du composé. $BaSi_2$	46
Figure 6 : Convergence de l'énergie totale de Baryum (a) et du Silicium (b) et le composé $BaSi_2$ (c) en fonction de E_{cut} avec un maillage de $(6 \times 6 \times 6)$, $(15 \times 15 \times 15)$ et $(21 \times 21 \times 21)$ points-k.....	48
Figure 7 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons $[\varphi(r)]$ et du potentiel de cœur $[v(r)]$ par une pseudo-fonction d'onde $[\varphi^{ps}(r)]$ et un pseudo-potential $[v_p(r)]$, respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'ortho normalisation permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles [13].....	50
Figure 8 : Partition de l'espace selon la méthode APW :I : zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle.....	52
Figure 9 : Diagramme de phases du système Ba-Si selon Pani et Palenzona [59].....	60
Figure 10 : Représentation de la maille primitive du composé Ba_2Si , ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c.....	67
Figure 11 : Représentation de la maille primitive du composé Ba_5Si_3 , ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c.....	68
Figure 12 : Représentation de la maille primitive du composé $BaSi$, ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c.....	69
Figure 13 : Représentation de la maille primitive du composé Ba_3Si_4 , ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c.....	70
Figure 14 : Représentation de la maille primitive du composé $BaSi_2$, ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c.....	71

Figure 15 : représentations schématique des structures de Laves C15, C14 et C36.....	74
Figure 16 : les équations d'états représentant l'énergie en fonction du volume des polymorphes connus de la phase BaSi ₂ ainsi que les phases suspectes.....	79
Figure17 : Le volume en fonction de la pression du composé BaSi ₂ avec les phases suspectes....	80
Figure 18 : Représentation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les polymorphes du BaSi ₂	83
Figures 19 : Propriétés thermodynamiques calculées pour les trois polymorphes suspects (hP12, hP24 et cF24) du composé BaSi ₂	102
Figures 20 : effet de la pression sur les trois polymorphes suspects (hP12, hP24 et cF24) du composé BaSi ₂ à température nulle.....	103
Figures 21 : Propriétés thermodynamiques calculées pour la phase hP12 du composé BaSi ₂	105
Figures 22 : effet de la pression sur le polymorphe hP12 du composé BaSi ₂ pour différentes températures.....	106
Figures 23 : Propriétés thermodynamiques obtenues avec différentes équations d'états.....	107
Figures 24 : Propriétés thermodynamiques obtenues avec différentes approximations : dm (Dugdale-McDonald), Slater, mfv (volume libre moyen).....	108
Figure 25 : Diagramme de phases du système Ba-Si selon Massalski [60].....	114
Figure 26 : Diagramme de phase du système Ba-Si selon Palenzona <i>et al.</i> [59].....	115
Figure 27 . Diagramme de phases calculé par la présente modélisation CALPHAD.....	117
Figure 28 : Enthalpie de formation des composés présents dans le diagramme de phases Ba-Si.....	117

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
1. Structure électronique dans le cadre de la DFT	4
Introduction.....	4
1.1. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	6
1.2.1. <i>Problème à plusieurs corps</i>	7
1.2.2. <i>L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique</i>	9
1.2.3. <i>Approximation de Hartree</i>	11
1.2.4. <i>Approximation de Hartree-Fock</i>	12
1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
1.3.1. <i>Théorème de Hohenberg et Kohn</i>	15
1.3.2. <i>Equations de Kohn et Sham</i>	20
1.3.3. <i>Les équations de Kohn et Sham</i>	24
1.4. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	27
1.4.1. <i>Effets d'échange et de corrélation électronique</i>	28
1.4.2. <i>Notion de trou d'échange-corrélation</i>	29
1.4.3. <i>Approximation de la densité locale (LDA)</i>	31
1.4.4. <i>Approximation du gradient de la densité (GGA)</i>	33
1.4.5. <i>Les fonctionnelles hybrides</i>	34
1.4.6. <i>Choix de la fonctionnelle</i>	35
1.5. La résolution des équations de Kohn-Sham.....	36
1.5.1. <i>La résolution de l'équation de Schrödinger</i>	36
1.5.2. <i>Le cycle autocohérent</i>	37
1.5.3. <i>Implémentations pratiques de la DFT</i>	38
1.5.4. <i>Panorama des principaux choix d'implémentation</i>	40
2. Génération des données atomique	42
2.2. Symétries dans un cristal et zone de Brillouin.....	42
2.3. Théorème de Bloch et base d'ondes planes.....	42
2.4. Approximations liées au code de calcul.....	43
2.5. La méthode LAPW.....	51
2.5.1. <i>La méthode APW</i>	51
2.5.2. <i>La méthode LAPW</i>	54
2.6. Génération des données atomiques.....	55
2.6.1. <i>Introduction</i>	55
2.6.2. <i>Détails du calcul</i>	56
2.6.3. <i>Résultats et discussion</i>	56
3. Étude des composés reportés dans le système Ba-Si	59
3.2. Introduction.....	59
3.3. Détails du calcul.....	60
3.3.1. <i>Calculs ab-initio</i>	60
3.3.2. <i>Détermination des enthalpies de formation</i>	61

3.3.3. Résultats et discussion.....	61
4. Étude des polymorphes du composé BaSi₂	72
4.2. Introduction.....	72
4.3. Détails du calcul.....	74
4.3.1. Calculs ab-initio.....	74
4.3.2. Calculs des coefficients de rigidité C _{ij}	75
4.3.3. Résultats et discussion	78
4.4. Conclusion.....	86
5. Effet de la température sur les polymorphes du composé BaSi₂.....	87
5.2. Introduction.....	87
5.3. Energie libre de Gibbs hors-équilibre.....	89
5.4. Energie libre vibrationnelle.....	90
5.4.1. Approximation harmonique.....	90
5.4.2. Le modèle de Debye.....	95
5.4.3. Approximation quasi-harmonique.....	96
5.4.4. Modèle de Debye-Gruneisen.....	97
5.5. Energie libre électronique.....	98
5.6. Etude de l'effet de la température sur les polymorphes du composé BaSi ₂	100
5.6.1. Introduction.....	100
5.6.2. Calcul ab-initio.....	100
5.6.3. Model de Debye-Gruneisen.....	100
5.6.4. Energie libre électronique.....	101
5.7. Résultats et discussion.....	101
6. Modélisation CALPHAD.....	110
6.1. Introduction.....	110
6.2. Modèles thermodynamique.....	111
6.2.1. Éléments purs.....	111
6.2.2. Composés intermétallique.....	112
6.2.3. Liquide.....	112
6.2.4. Méthodologie d'optimisation.....	113
6.2.5. Données Expérimentales introduites au programme BATNABIN.....	114
6.3. Résultats et discussion.....	115
7. Conclusion générale.....	120
8. Référence.....	121

Introduction générale

Dans la science des matériaux, la recherche scientifique est généralement menée suivant les deux axes classiques : (i) recherche théorique et (ii) recherche expérimentale. Depuis l'apparition et surtout la démocratisation des ordinateurs et la puissance du calcul qu'ils offrent durant ces trois dernières décennies, un troisième axe a connu une grande expansion : c'est la modélisation numérique. Elle permet de décrire un système réel par le biais des modèles mathématiques ; le but étant que la description soit en mesure de reproduire les propriétés étudiées dans les limites de la précision souhaitée ce qui constitue une validation du modèle. Le modèle ainsi validé, devient un outil prédictif en mesure d'enrichir le savoir scientifique en donnant des informations qui peuvent ne pas être accessibles ni par l'expérience ni par la théorie ; cet enrichissement ouvre le chemin vers d'autres investigations expérimentales et théoriques qui influenceront à leur tour la modélisation numérique, ceci dénote la complémentarité qui s'établit entre les trois axes de recherche [1].

Comme on peut constater, différents domaines industriels, font état d'un grand besoin de matériaux innovants. Cependant, dans l'état actuel de la connaissance et la maîtrise des matériaux, le passage d'un échantillon de laboratoire à un dispositif remplissant les contraintes et ayant les performances requises au niveau industriel n'est encore que rarement possible. L'élaboration de matériaux, l'évaluation de leurs propriétés et leurs qualifications pour les dispositifs sont donc de première importance. Or les propriétés requises pour un matériau au cœur d'un système varient fortement d'une application à l'autre. Une étude approfondie s'impose donc et doit s'appuyer sur une meilleure compréhension des phénomènes à l'échelle atomique [2]. Ce qui impose un traitement purement quantique. C'est pour cela que la modélisation, à cette échelle, trouvera rapidement ses limites tant que le problème de la structure électronique n'est pas considéré dans le cadre de la mécanique quantique. Ainsi, formellement, la structure électronique d'un système de noyaux atomiques avec leurs électrons est obtenue en passant par la solution de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, la solution analytique exacte n'est connue que pour l'atome d'hydrogène avec un seul électron, et déjà pour l'hélium avec deux électrons il n'y a pas de solution analytique ; c'est ce qu'on appelle le problème à n-corps (many body problem) où la fonction d'onde, solution de l'équation de

Schrödinger, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ est fonction de $3N$ variables qui représentent les coordonnées de chaque électron plus la variable du temps ; et même une solution numérique devient très vite prohibitive. Il est évident que cette difficulté est due au fait que la grandeur fondamentale dans l'équation de Schrödinger est la fonction d'onde. Cette difficulté est, en grande partie, évitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, qui est une simplification de la mécanique quantique, où il est montré que la densité électronique de l'état fondamental est une grandeur tout aussi fondamentale que la fonction d'onde et dont la détermination permet, en principe, de déterminer toutes les propriétés du système étudié. On a, donc, plus besoin de trouver la fonction d'onde à n -corps, et le problème est remplacé par celui de trouver la densité électronique de l'état fondamental qui représente un champ scalaire qu'on peut discrétiser en fonction de quatre variables uniquement : x, y, z et t ; ce qui est un avantage évident du point de vue numérique. C'est cette grande simplification du problème à n -corps qui a fait que, de nos jours, il est possible de faire des calculs de grande qualité en partant uniquement du nombre atomique des atomes d'un système ; c'est ce qu'on appelle un calcul *ab-initio*. [3]

Mise à part l'introduction et la conclusion générales, cette thèse s'articule autour de six chapitres. Le premier présente une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) ou on a essayé de donner une brève exploration sur cette théorie ainsi que ces fondements mathématiques et physiques. Dans le second chapitre, on a passé en revue les différentes méthodes et approximations de la DFT (la méthode PAW avec les deux approximations LDA et GGA que nous avons utilisés durant ce travail) et de voir comment les exploiter dans notre recherche (numériquement) en utilisant le code ABINIT.

Notre choix de système d'étude s'est porté sur le système Ba-Si. Car les siliciures sont d'un grand intérêt du point de vue géologique, technologique et cristallographique et c'est pour leurs propriétés écologiques qu'ils attirent de plus en plus l'attention des chercheurs pour des applications technologiques. Comme beaucoup d'autres composés, ils adoptent différentes structures sous différentes températures et / ou pressions. Cette fonction s'avère très intéressante dans la mise au point de leurs propriétés physiques. Ceci est illustré dans l'étude de la supraconductivité dans cette classe de composés. Notre contribution apparaît à partir du troisième chapitre où on a passé en revue les différents composés du système Ba-Si pour comparer nos résultats à celles de l'expérimental et vérifier la validité de nos données atomiques (nos pseudopotentiels élaborés par le code ATOMPAW).

Dans le chapitre quatre nous présentons une étude de la stabilité structurale du composé $BaSi_2$ sous l'effet de la pression. Les équations d'état de trois polymorphes connus du $BaSi_2$

ainsi que les quatre structures candidates sont calculées avec leurs paramètres structuraux et leurs enthalpies de formation. Un nouveau polymorphe non encore publié expérimentalement, s'avère plus stable que toutes les autres structures à haute pression et 0 K.

Il correspond au type $MgZn_2$ (*h*) une structure hexagonale avec le symbole de Pearson *hp12* (space group : *P63/mmc*). Les coefficients de rigidités B_{ij} ainsi que les propriétés élastiques comprenant le bulk modulus B_0 et ses première et seconde dérivées (B' , B''), le module de Yong (E) et le coefficient de Poisson (ν) sont calculés.

Le chapitre cinq traite l'effet de la pression et la température à travers les équations d'état. L'effet de la température est traité dans le cadre du modèle de Debye-Gruneisen. Parmi les propriétés thermodynamiques, on a calculé la capacité calorifique C_p , C_v , l'entropie S et l'enthalpie.

Finalement dans le sixième et dernier chapitre on a utilisé la méthode CALPHAD pour restituer le diagramme de phase du système Ba-Si moyennant le code BATNABIN qui permet l'optimisation des fonctions thermodynamiques de chaque phases existante dans notre système (Ba-Si) et la restitution du diagramme de phases correspondant.

Structure électronique dans le cadre de la DFT

Cadre théorique

<i>Introduction générale</i>	1
1. Structure électronique dans le cadre de la DFT	4
Introduction.....	4
1.2. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	6
1.2.1. Problème à plusieurs corps.....	7
1.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique.....	9
1.2.3. Approximation de Hartree.....	11
1.2.4. Approximation de Hartree-Fock.....	12
1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
1.3.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	15
1.3.2. Equations de Kohn et Sham.....	20
1.3.3. Les équations de Kohn et Sham.....	24
1.4. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	27
1.4.1. Effets d'échange et de corrélation électronique.....	28
1.4.2. Notion de trou d'échange-corrélation.....	29
1.4.3. Approximation de la densité locale (LDA).....	31
1.4.4. Approximation du gradient de la densité (GGA).....	33
1.4.5. Les fonctionnelles hybrides.....	34
1.4.6. Choix de la fonctionnelle.....	35
1.5. La résolution des équations de Kohn-Sham.....	36
1.5.1. La résolution de l'équation de Schrödinger.....	36
1.5.2. Le cycle autocohérent.....	37
1.5.3. Implémentations pratiques de la DFT.....	38
1.5.4. Panorama des principaux choix d'implémentation.....	40

1.1 Introduction

Les matériaux sont tous constitués d'atomes malgré leur capacité à prendre des formes diverses et à présenter des propriétés extrêmement variées. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières. Cette démarche est envisageable sur la base des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part,

et les propriétés macroscopiques d'autre part. C'est la raison pour laquelle on parle de méthodes des premiers principes (first-principles calculations) ou calculs ab-initio.

Les simulations quantiques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques et permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale des systèmes étudiés. Il est devenu courant de parler à leur sujet d'« expériences numériques ». Cette appellation définit du fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. La modélisation permet, moyennant certaines approximations pratiques de prédire uniquement par calcul des propriétés de plus en plus complexes et de proposer de nouvelles phases possédant des propriétés optimisées. Il s'agit d'une part, d'observer aussi finalement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques.

L'objectif des études ab-initio est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux.

Dans ce travail, nous montrerons comment il est possible d'étudier les propriétés physiques d'un solide à partir de premiers principes. Nous exposerons les formalismes du calcul ab-initio : le théorème de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham. Nous parlerons également des différentes approximations physiques (approximation de Born et Oppenheimer, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, énergie de coupure) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental¹ d'un solide périodique.

¹ Parler de l'état fondamental revient à considérer le gaz à 0 K

1.2 Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

De multiples propriétés physiques sont reliées à des énergies totales ou à des différences entre ces dernières. Par exemple, la constante de maille à l'équilibre dans un cristal est celle qui minimise l'énergie totale. Les surfaces et les défauts dans un solide adoptent des structures minimisant l'énergie totale. Si ces énergies peuvent être déterminées, toutes ces propriétés physiques qui y sont reliées pourront être obtenues par des logiciels informatiques exécutées sur ordinateur. Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les constantes de mailles à l'équilibre, la résistance à la compression uniforme (bulk modulus), les phonons, les températures et pressions de transition de phases.

Ainsi la caractérisation de ces propriétés pour décrire un solide est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un solide. L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide [4].

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [3] [4] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [3] d'une part et Kohn et Sham [5] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la DFT. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présenterons brièvement son implémentation dans un code d'ondes planes en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

1.2.1 Problème à plusieurs corps

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_T \psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (1)$$

Dans laquelle :

- H_t représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps ;
- la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaire et électronique et du temps ;
- $\{\vec{R}_i\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaire et électronique respectivement.

Pour simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger indépendante du temps se simplifie selon :

$$H_T \Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = E \Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (2)$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\})$

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes V_t :

$$H_T = T_T + V_T \quad (3)$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique) peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (4)$$

dans laquelle les termes T_n , T_e , V_{n-e} , V_{e-e} et V_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

- énergie cinétique des N noyaux de masse M_n

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (4.1)$$

- énergie cinétique des M électrons de masse m_e

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (4.2)$$

- interaction coulombienne attractive noyau-électron

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \quad (4.3)$$

- interaction coulombienne répulsive électron-électron

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.4)$$

- interaction coulombienne répulsive noyau-noyau (4.5)

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (4.5)$$

Soit :

$$\begin{aligned} H_T = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - r_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \end{aligned} \quad (5)$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation) ;
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

1.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer [6], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les électrons et les noyaux. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_n , est en effet toujours inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$ et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(R)$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(r)$:

$$\Psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (6)$$

Où $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$ est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont « privés de leur statut dynamique » et sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équations (4) et (5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équations (7) et (8)) :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} (+V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste}) \quad (7)$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} = C^{ste} \right) \quad (8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$) et la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée tandis que le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono- électronique T_e, V_{n-e} , et bi électronique V_{e-e}). En dehors du nombre d'électrons propres au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $V_{ext} \propto V_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable

étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permet de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

1.2.3 Approximation de Hartree

Le choix de fonctions d'onde le plus trivial consiste à choisir des fonctions d'onde d'essai sous la forme du produit de fonctions d'ondes spatiales individuelles orthonormées φ_i en négligeant le spin des électrons ainsi que le principe d'exclusion de Pauli:

$$\psi_{Hartree}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \varphi(\vec{r}_N) = \prod_N \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (9)$$

Les φ_i sont alors des solutions de l'équation effective mono électronique en utilisant les unités atomiques. On a alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_z(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (10)$$

Avec :

$$V_H(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}) = \left[\int \sum_{\mu} |\varphi_{\mu}(\vec{r}'_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'_j|} d^3\vec{r}'_j \right] \varphi_k(\vec{r}) = \left(\int \frac{n(\vec{r}'_j)}{|\vec{r} - \vec{r}'_j|} d^3\vec{r}'_j \right) \varphi_k(\vec{r}) \quad (11)$$

Où $V_z(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction noyaux-noyaux et $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree qui est aussi le potentiel coulombien classique moyen de la distribution électronique. On note que ce terme contient un terme erroné d'auto interaction électron-électron². Une fois les fonctions

² Ce terme est ajouté à l'équation (1.4) afin que tous les électrons soient soumis au même potentiel moyen, qui se trouve être le potentiel coulombien classique de $n(\vec{r})$

d'onde déterminées par processus auto cohérent, la densité électronique de l'état fondamental est donnée par :

$$n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k(\vec{r})|^2 \quad (12)$$

et l'énergie par

$$E = \sum \varepsilon_i - E_H + E_Z \quad (13)$$

Où E_Z est l'énergie du potentiel d'interaction noyaux-noyaux et E_H est l'énergie de Hartree et où la somme sur les ε_i porte sur les N états de plus basse énergie.

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}_j')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}_j' = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_j)n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}_j' \quad (14)$$

Que l'on doit retrancher à la somme des ε_i car dans cette somme l'interaction électron-électron est comptée deux fois. Le handicap important de cette formulation est le fait que les fonctions d'ondes ne sont pas antisymétriques et, ainsi, le principe d'exclusion de Fermi n'est pas satisfait. Une fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie doit changer de signe en intervertissant la position de deux électrons (k et j dans l'exemple suivant) :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n)$$

1.2.4 Approximation de Hartree- Fock

Pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli, il est nécessaire d'introduire la variable de spin de chaque électron

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_j \varphi_j(\vec{r}_j) \alpha_j(\xi_j) \quad (15)$$

Où les fonctions de spin $\alpha_j(\xi_j)$ sont orthonormées et vérifient

$$\alpha_i(\xi_i) \alpha_j(\xi_j) = \delta(\xi_i, \xi_j) \quad (16)$$

En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons, qui implique l'antisymétrie de ψ par rapport à la permutation de deux d'entre eux, une telle fonction d'onde ψ peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [7] ou d'une combinaison linéaire de déterminants :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Le principe variationnel conduit alors, après transformation unitaire, à un jeu d'équations à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right) \varphi_\lambda(\vec{r}_i) = \varepsilon_\lambda \varphi_\lambda(\vec{r}_i) \quad (18)$$

Où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = \sum_{\mu} \int |\varphi_{\mu}(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j$$

Et $V_{xc}(\vec{r})$ est défini par

$$V_{xc}(\vec{r}) = - \sum_{\mu} \delta(\xi_i, \xi_{\mu}) \left[\int \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi_{\lambda}(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_j \right] \varphi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (19)$$

Les fonctions d'ondes sont orthonormées et le potentiel d'interaction ne couple les variables que deux à deux. Les seules permutations à considérer correspondent à l'échange ou non des deux électrons constituant chaque couple qu'il est possible de bâtir sur l'ensemble des électrons. $V_{xc}(\vec{r})$ est appelé terme d'échange. Il est purement quantique et ne couple que des électrons de spin parallèle à cause du terme $\delta(\xi_i, \xi_{\mu})$. Il s'agit d'un opérateur non local agissant sur $\varphi_{\lambda}(\vec{r}_i)$, sa valeur en \vec{r}_i est déterminée par les valeurs prises par $\varphi_{\lambda}(\vec{r}_i)$ en tout point \vec{r}_i . L'énergie totale s'écrit alors comme pour l'approximation de Hartree :

$$E = \sum \varepsilon_n - E_H - E_x + E_z \quad (20)$$

$$E_{xc} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\xi_i, \xi_j) \int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (21)$$

Le terme d'échange rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli; des électrons de spin opposés ne sentiront donc pas cette interaction. Ceci aura pour tendance de faire baisser l'énergie totale puisque la répulsion électrostatique diminue. L'énergie d'échange permet également de compenser rigoureusement l'énergie non physique d'auto interaction d'un électron avec sa propre densité de charge (énergie de self-interaction), compris dans le terme de Hartree.

L'énergie de Hartree-Fock E_{HF} comme l'énergie de Hartree E_H sont plus élevées que l'énergie de l'état fondamental E_0 dû au principe variationnel. Bien que l'énergie de E_{HF} permette la prise en compte partielle des interactions d'échange, elle néglige complètement les effets de corrélations entre électrons, qui abaissent encore l'énergie de l'état fondamental. Plusieurs méthodes ont été développées pour aller au-delà de la méthode Hartree-Fock et tenir compte des corrélations électroniques comme la théorie des perturbations de Moller-Plesset ou la méthode multi-configurationnelle, etc ...Ces méthodes post-Hartree-Fock offrent en général des résultats en très bon accord avec les observations expérimentales mais au prix de temps de calculs très lourds restreignant leurs champs d'applications. La DFT est une méthode de résolution de l'équation mono-électronique rigoureusement juste et permettant d'étudier aussi bien des systèmes simples de petites tailles que des systèmes infinis plus complexes.

1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Hewellyn Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [9] [3]. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons (N électrons) celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin et de $4N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable au niveau actuel de connaissances.

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn³ et Sham [3], la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à N corps (électrons autour des noyaux) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, la DFT ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie "multi corps". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

1.3.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

La solution de l'équation (2) consiste à trouver une fonction à $3N$ variables⁴ (où N représente le nombre d'électrons du système ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire pour un système cristallin).

Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire 3. La densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation suivante :

$$n(\vec{r}) = N \int dr_2 \dots dr_N |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (22)$$

³ En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la DFT.

⁴ Nous n'écrivons pas l'indice e pour ne pas surcharger les notations.

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique $n(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [3] présentés ci-après.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [3], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $n(\vec{r})$ (c'est-à-dire: $n(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième),

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique⁵, soit : $E = E[n(\vec{r})]$.

En d'autres termes, le but de la DFT n'est pas d'obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, mais plutôt d'exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde. Le fait de démontrer que toutes les observables d'un système à plusieurs électrons sont fonctionnelles uniques de la densité électronique est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un exemple du potentiel externe V_{ext} est le potentiel V_{n-e} (relation (4.3)). Celui-ci s'écrit comme la somme de potentiels à un corps, représentant l'interaction d'un électron avec le réseau cristallin. La conséquence de ce théorème est que l'énergie de l'état fondamental peut maintenant s'écrire comme une fonctionnelle de la densité (23).

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | T_e + V_{n-e} + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (23)$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E[n(\vec{r})]$:

$$E_0 = \min E[n(\vec{r})] \quad (24)$$

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [3]. Ce théorème est à la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode

⁵ En d'autres termes, deux potentiels V_{ext} et V'_{ext} ne peuvent pas donner lieu à la même densité de charge

Hartree-Fock dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, N , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $\hat{O} = \hat{O}[n(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $n(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$n(\vec{r}) \Rightarrow H \Rightarrow |\psi[n(\vec{r})]\rangle \Rightarrow \hat{O}[n(\vec{r})] = \langle \psi[n(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[n(\vec{r})] \rangle \quad (25)$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow): $E = E[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})]$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ dans un potentiel externe donné $V_{ext}(\vec{r})$ selon l'expression :

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (27)$$

Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [3] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\partial E[\psi]}{\partial \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = 0 \quad (28)$$

Où $n_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé comme suit :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $n(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[n(\vec{r})]$ (relation (28)), sachant que les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la contrainte de conservation du nombre total de particules (29).

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \text{ et } n(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (29)$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) - N \quad (30)$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[n(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[n(\vec{r})]$ telle que :

$$A[n(\vec{r})] = E[n(\vec{r})] - \mu G[n(\vec{r})] \quad (31)$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\partial A[n(\vec{r})] = \int \frac{\partial A[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \partial n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (32)$$

Soit :

$$\partial \left\{ E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (33)$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[n(\vec{r})]$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} &= \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \left\{ E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} \\ &= \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \mu \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} \right] \\ &= \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \mu \end{aligned} \quad (34)$$

Si l'on remplace l'expression (34) dans l'expression (32), il vient :

$$\begin{aligned} \partial A[n(\vec{r})] &= \int \left[\frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \mu \right] \partial n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \partial n(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mu \partial n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = \mu \end{aligned} \quad (35)$$

Il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[n(\vec{r})]$. D'après l'équation (26), cette dérivée fonctionnelle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (36)$$

En remplaçant l'équation (36) dans l'expression (35), on obtient l'équation (37)

$$\mu = \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (37)$$

Dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique électronique du système, qui sera ajusté jusqu'à ce que la condition (29) soit satisfaite. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT. Elle montre que le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé par la densité de l'état fondamental (ou par n'importe laquelle d'entre elles, si l'état fondamental est dégénéré).

En résumé, dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental revient a priori à minimiser la fonctionnelle de la densité sous la contrainte (29). L'analyse menée dans cette section a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, la forme de cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [5] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [3].

1.3.2 Théorème de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

Comme mentionné précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi [9] [5], basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac [10] a apporté une amélioration à cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs,

l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [5] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, c'est-à-dire le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- 1- le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $[n(\vec{r})]$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter électronique comme des "corrections" aux autres termes.
- 2- des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

La fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ (27) est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e n(\vec{r})$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e} n(\vec{r})$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé (29) fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[n(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [5] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système d'électrons indépendants) placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figure 1).

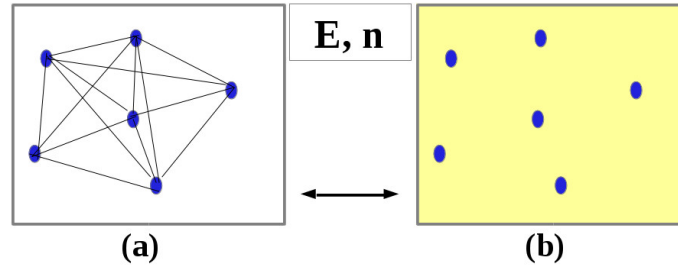


Figure 1 - (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel (Ref. [11]).

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[n(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel. L'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[n(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + v_{ext}[n(\vec{r})] \quad (38)$$

$$v_{ext}[n(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (39)$$

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (40)$$

La fonctionnel $E_H[n(\vec{r})]$ correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron. Plus précisément, il s'agit d'une moyenne temporelle puisque la densité est considérée comme statique.

La fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est appelée énergie d'échange-corrélation et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique c'est-à-dire :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = (T[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] + (v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})])) \quad (41)$$

de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}[n(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T[n(\vec{r})]$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s[n(\vec{r})]$, étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'énergie d'échange-corrélation donnée à la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $v_{ee}[n(\vec{r})]$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $v_H[n(\vec{r})]$, c'est-à-dire

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \cong v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})] \quad (42)$$

Ce formalisme apporte de ce fait une importante simplification conceptuelle concernant la minimisation de la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ (en tenant compte de la contrainte donnée par la conservation du nombre total de particules (29)) pour obtenir les propriétés physiques et chimiques du système réel à l'état fondamental.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_{i=1}^N n_i \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i | \varphi_i \rangle \quad (43)$$

Où les φ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq n_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [3], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i \right| \varphi_i \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}) \Delta \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (44)$$

L'équation (44) n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde décrivant un système à N orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($n_i = 1$ pour les N orbitales et $n_i = 0$ pour le reste).

1.3.3 Equations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (37) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [3], selon l'équation (45),

$$\mu = v_s(\vec{r}) + \frac{\partial T_s[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (45)$$

Dans laquelle les électrons indépendants, d'énergie $T_s[n(\vec{r})]$, ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_s(\vec{r})$ ou effectif, formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique :

$$\begin{aligned} v_s(\vec{r}) &= v_s[n(\vec{r})] \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (46)$$

$-v_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree⁶

⁶ Il exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (47)$$

- la densité du système auxiliaire est déterminée par les N énergies orbitales les plus basses :

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (48)$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule. L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème "à plusieurs électrons" en des équations mono-électroniques.

$v_{xc}(\vec{r})$ Est le potentiel d'échange-corrélation :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (49)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange - corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$ par rapport à la densité $n(\vec{r})$. Ainsi on a $v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}[n(\vec{r})]$, signifiant que le potentiel d'échange-corrélation, qui contient, outre l'échange et la corrélation électronique, tous les effets "multicorps" (ou à plusieurs corps), est uniquement fonction de la densité de charge $n(\vec{r})$. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue la principale limitation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

L'équation (45) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (37) à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $v_s(\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est selon la forme suivante :

$$H_{KS}|\varphi_i(\vec{r})\rangle = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s(\vec{r}) \right]}_{H_{KS}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (50)$$

Les équations (46-50) correspondant aux équations de Kohn-Sham peuvent se résumer comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \\ v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \end{array} \right. \quad (51)$$

Les fonctions φ_i étant, évidemment, soumises à la condition d'orthogonalité (52) (δ est le symbole de Kronecker standard).

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (52)$$

Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, Figure2) en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $v_s(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (50) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente⁷.

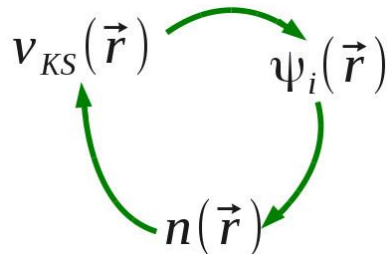


Figure 2 - Résolution auto-cohérente du système d'équations de Schrödinger à un corps.

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est proportionnel à $(N)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

⁷ En d'autres termes on arrête le processus lorsque les changements sont inférieurs à une certaine tolérance correspondant au critère de convergence fixé

1.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation (49) était connu. Malheureusement, on est obligé d'utiliser des approximations pour ce terme parce qu'il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [9] [3] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 1 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau). Toutefois, chacune des approximations peut être recommandée selon la propriété que l'on veut étudier dans le matériau.

Tableau 1: Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation : $|\nabla n(\vec{r})|$, gradient de la densité électronique ; $\Delta n_{i\sigma}(\vec{r})$, laplacien de la densité de spin orbitalaire; $\tau(\vec{r})$, densité d'énergie cinétique orbitalaire des orbitales de Kohn-Sham occupées $\sigma = \uparrow, \downarrow$; $n_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$

Famille de fonctionnelle	dépendance
Hybride (orbitales occupées)	Echange exacte, $ \nabla n(\vec{r}) , n(\vec{r})$
Meta-GGA(densité d'énergie cinétique)	$ \nabla n(\vec{r}) , \Delta n_{i\sigma}(\vec{r}), \tau(\vec{r})$
GGA (gradient de la densité)	$ \nabla n(\vec{r}) , n(\vec{r})$
LDA (densité locale)	$n(\vec{r})$

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, la dépendance de E_{xc} vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \cong \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (53)$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particules. Cette densité d'énergie, $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})]$$

Soit :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] \quad (54)$$

Avant d'aborder les deux fonctionnelles, LDA et GGA, que nous avons utilisés dans notre travail, donnons une description plus explicite des effets d'échange et de corrélation.

1.4.1 Effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.
- Les effets de corrélation peuvent être subdivisés en deux catégories : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique.

-La corrélation dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais elle est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen dans l'approche Hartree-Fock originelle. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock.

-La corrélation non-dynamique fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d'exemple, si l'on

considère la dissociation d'une molécule homo-atomique, l'échange réduit la probabilité de pair (c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 lorsqu'un électron est situé en \vec{r}_1) de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette déficience en diminuant la probabilité de pair au niveau du site de l'électron de référence (\vec{r}_1) et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site (\vec{r}_2).

A la différence de la théorie Hartree-Fock, la DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle permet ainsi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

1.4.2 Notion d'échange-corrélation

Sur le plan de la détermination de l'énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[n(\vec{r})]$, il s'est avéré utile d'introduire le concept de trou d'échange-corrélation qui a été défini de manière à corriger les erreurs commises du point de vue de l'énergie de répulsion coulombienne inter électronique en supposant un comportement classique de cette énergie, c'est-à-dire en exprimant l'équation (55)

$$v_{ee}[n(\vec{r})] = \left\langle \varphi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \varphi \right\rangle \quad (56)$$

selon l'expression (57) [10] :

$$\left\langle \varphi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \varphi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1)n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (57)$$

dans laquelle le premier et le deuxième terme du deuxième membre représentent respectivement la répulsion inter électronique classique, $v_H[n(\vec{r})]$, et la correction aux erreurs dues à la simple considération de l'énergie coulombienne classique (c'est-à-dire " $v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})]$ "). Ce deuxième terme de l'expression (57) fait apparaître la notion de trou d'échange-corrélation moyen, $n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(\vec{r}_2)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentant quant à elle la fonction de corrélation de pair moyenne. Cette fonction traduit la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 si un électron est déjà situé en \vec{r}_1 . La notation $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ souligne le fait que le trou est centré sur la position de l'électron 1 et est évalué à partir de celle-ci comme une fonction des coordonnées spatiales restantes, définissant \vec{r}_2 .

La notion de trou d'échange-corrélation permet de rendre compte de la diminution de densité engendrée dans tout l'espace par la présence d'un électron en un point donné, \vec{r}_1 : chaque électron tend à créer un fossé de la densité électronique autour de lui de manière à être suffisamment éloigné des autres électrons. Dans la mesure où ce trou d'échange-corrélation traduit une diminution de la densité électronique, il est habituellement négatif. Il obéit à la règle de sommation suivante :

$$\int n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int n(\vec{r}_2) h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (58)$$

L'équation (58) signifie que la distribution de charge du trou contient exactement un électron et rend compte de la faible probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron situé en \vec{r}_1 . Elle indique également que ce trou sera d'autant plus profond qu'il présente un degré de localisation élevé.

Pour chacune des fonctionnelles qui seront présentées ci-après, la règle de sommation fournie par l'équation (58) peut être utilisée pour contrôler la qualité de l'approximation effectuée pour le traitement de l'échange-corrélation. En tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une estimation du trou d'échange-corrélation peut être réalisée en considérant qu'il est suffisant, en première approximation, de reproduire les propriétés de moyenne sphérique de ce trou, qui sont déjà beaucoup moins complexes à approcher.

Le trou d'échange-corrélation, $n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est traditionnellement décomposé en ses contributions d'échange et de corrélation, selon l'expression :

$$n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + n_c^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (59)$$

dans laquelle $n_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $n_c^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentent, respectivement, le trou d'échange, également appelé trou de Fermi, et le trou de corrélation, également appelé trou de Coulomb. Le trou d'échange vérifie la règle de sommation :

$$\int n_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (60)$$

tandis que le trou de corrélation vérifie cette autre règle de sommation (en conséquence des équations (59) et (60)) :

$$\int n_c^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (61)$$

Parmi ces deux contributions, le trou d'échange est celui qui permet d'apporter la correction à un effet connu sous le nom de self-interaction. Cet effet résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire dans l'expression de la répulsion inter électronique de Hartree, $v_H[n(\vec{r})]$, des termes d'auto-interaction coulombiennes des électrons. A la différence du trou d'échange – qui est toujours négatif – le trou de corrélation change de signe en fonction de l'éloignement des électrons. Il est négatif à proximité des électrons en raison de la répulsion, mais changera de signe une ou plusieurs fois pour des distances plus importantes de manière à assurer la nullité de l'intégrale. Le trou de corrélation permet de réduire la probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron de référence et augmente la probabilité de trouver un électron à une distance plus éloignée de cet électron situé en \vec{r}_1 .

Comme cela a été présenté précédemment dans l'expression (41), la fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte non seulement de la différence ($v_{ee}[n(\vec{r})] - v_H[n(\vec{r})]$), qui vient d'être énoncée sur la base de la notion de trou d'échange-corrélation, mais également de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

En pratique cependant, la plupart des fonctionnels modernes ne tentent pas de reproduire cette fraction d'énergie d'échange-corrélation de manière explicite. Ce terme est soit ignoré en raison de sa faible contribution, soit introduit à partir de la construction d'une fonction de trou analogue à celle présentée précédemment à la différence près qu'elle permet également d'introduire la différence d'énergie cinétique entre les systèmes interactif et non interactif. De plus, pour des nombreuses fonctionnelles, des paramètres empiriques sont introduits par ajustement à des données expérimentales qui permettent d'inclure une certaine correction d'énergie cinétique.

1.4.3 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale [12], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} ;
- 2) la densité $n(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc} [n(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (62)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $n(\vec{r})$. Dans ce cas, la forme de l'énergie d'échange est exactement connue :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (63)$$

On ne connaît pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connaît des approximations pour les faibles et les hautes densités électroniques. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}^{LDA} n(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$v_{xc}^{LDA} n(\vec{r}) = \frac{\partial (n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})])}{\partial n(\vec{r})} \quad (64)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT).

Dans la LDA, les interactions multicorps entre les électrons à chaque point dans l'espace au sein du matériau sont modalisées comme étant les mêmes que les interactions dans un gaz d'électrons de même densité que celle du matériau à chaque point. Il en résulte que les volumes sont typiquement sous-estimés par rapport aux volumes expérimentaux, la stabilité de phase et les transitions de phases peuvent être raisonnablement estimées, et plusieurs propriétés physiques peuvent être calculées avec une précision raisonnable, souvent en accord avec les

études expérimentales. L'erreur sur le volume n'est pas très significative (quelques pourcentages), mais peut être cruciale dans certains composés, comme les ferroélectriques. Ceci parce que les composés ferroélectriques sont très sensibles à la pression (volume). Dans les composés BaTiO_3 et PbTiO_3 , par exemple, une légère pression perturbe la ferroélectricité correspondant à une compression de volume de 2%, d'où une petite erreur dans le volume va avoir un grand impact. L'étude des phonons peut parfois ne pas montrer certaines instabilités dont l'amplitude est faible. Comme résultat, plusieurs études ab-initio LDA sur les composés FE ont utilisé le volume expérimental, ou introduit une "correction" (shift) sur la pression entre -1 et -5 GPa.

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations. Elle ne marche plus aussi pour les électrons fortement localisés (d et f). Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

1.4.4 Approximation du gradient de la densité (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla n(\vec{r})|$ (Tableau 2) ; d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA) [13] [11]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné, (\vec{r}) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles, comme meta-GGA [14] [15] et autres hybrides [14] [16], que nous n'aborderons pas dans ce travail.

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il

était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA} [n(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc} [n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (65)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Cette approximation améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA [17]. En effet, bien que les deux approximations ne regardent que la forme locale de la densité électronique, la GGA regarde également les variations locales de cette dernière en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $n(\vec{r})$. Les fonctionnelles de type GGA fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée [10].

1.4.5 Les fonctionnels hybrides

En 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree - Fock dans l'expression de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ [18]. La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (66)$$

ou U_{ncl}^λ représente l'ensemble des contributions non classiques à l'énergie totale. A $\lambda = 0$, les électrons sont sans interaction, et seule la partie échange, due à l'antisymétrie de la fonction d'onde, intervient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Sa valeur est calculée de manière exacte à partir du déterminant de Slater. Pour $\lambda = 1$, les électrons

interagissent et la valeur d'EXC n'est pas connue. Les fonctionnelles LDA ou GGA sont cependant de bonnes approximations de sa valeur.

Bien que la fonctionnelle B3LYP [18] [19] [20] [21] ait montré un certain succès, à prédire une large gamme de propriétés moléculaires, elle n'est pas adaptée à l'étude des systèmes périodiques et plus précisément à l'étude des systèmes métalliques ; l'énergie de cohésion est réduite de plus de 25% pour les métaux et de plus de 40% pour les métaux nobles et de transition [22]. La comparaison de l'énergie de corrélation LYP avec l'énergie de corrélation exacte du gaz d'électron homogène suggère que cette erreur contribue à hauteur de 50% de l'erreur totale sur l'énergie de cohésion des métaux. Les 50% restant sont dus à la surestimation des énergies d'échange et de corrélation des atomes et molécules par rapport à ceux obtenus par calculs de type clusters couplés [22].

Plus récemment, la fonctionnelle hybride AM05 d'Armiento et Mattsson [23] a montré de très bons résultats pour les solides et notamment pour l'étude des surfaces [24]. Elle se base sur la construction de fonctionnelles indépendantes à partir de différents systèmes modèles, puis de leur fusion en utilisant un index de fonctionnelle de la densité [25] qui détermine localement la nature du système. Concrètement, la fonctionnelle hybride AM05 est construite à partir de deux systèmes modèles : Pour les régions représentant localement les phases massives du système, le gaz d'électrons homogène est utilisé, et pour les régions représentant localement une surface, une fonctionnelle de surface est dérivée du gaz d'Airy [26] et des surfaces du jellium .

1.4.6 Choix de la fonctionnelle

Dans les sections précédentes, nous avons tenté de présenter un échantillon représentatif des fonctionnelles les plus récentes ou les plus utilisées. Néanmoins, ces fonctionnelles, ne présentent pas de différences fondamentales dans leur construction et mènent surtout à des résultats différents sur le plan quantitatif. Plusieurs études ont été menées afin de les corriger ou les comparer [24], [27], [28], [29], [30],. Il en ressort essentiellement que l'utilisation d'une fonctionnelle dépend des propriétés que l'on veut étudier ; les fonctionnelles hybrides sous-estiment les longueurs de liaisons par rapport aux valeurs expérimentales, au contraire des fonctionnelles non hybride de type GGA ou LDA. En revanche, elles permettent d'obtenir des énergies de liaisons en meilleur accord avec l'expérience. Les fonctionnelles GGA mènent à des modules d'élasticités volumiques et des énergies de liaison en phase condensée en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que ce que l'on peut obtenir en utilisant la LDA. Dans les surfaces, les corrélations électroniques sont à longue portée. Nous pourrions nous attendre à ce que les fonctionnelles locales ou semi-locales ne soient pas adaptées pour l'étude des

surfaces. Cependant, comparée à la GGA qui corrige le terme de corrélation, la LDA, en surestimant le terme d'échange et en sous estimant le terme de corrélation, parvient à compenser les erreurs liées aux corrélations à longue portée et permet de décrire de manière plus fidèle les surfaces métalliques [28].

1.5 La résolution des équations de Kohn-Sham

1.5.1 La résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{H_{KS}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (67)$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\varphi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (68)$$

Où $m = n, \vec{k}$ \vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\varphi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie.

Par conséquent, P dans l'équation (68) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\varphi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\varphi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P, l'équation de Schrödinger (67) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (69)$$

dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement: $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$, où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltoniennes et de recouvrement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres ε_m et des fonctions propres $\varphi_i^k(\vec{r})$ que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne fournit P valeurs propres et P jeux de P coefficients qui expriment chacune des P fonctions propres dans une base donnée. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

1.5.2 Le cycle auto-cohérent

L'équation (67) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure3). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$n^{in} = n^{cristal} = \sum_{at} n^{at}$$

- L'opérateur de Coulomb des équations de la DFT peut ensuite être évalué soit explicitement en résolvant l'équation de Poisson $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi(\vec{r})\right)$, soit en calculant les intégrales de Coulomb pour une base donnée en utilisant la densité « fittée ». La première procédure est la plus communément utilisée dans le cas des solides où les calculs du potentiel coulombien

impliquent la sommation sur le réseau entier. Lorsque des fonctions de base de type gaussiennes sont utilisées, la deuxième procédure est en revanche la plus adaptée.

- Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\vec{r})$, est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite « fittés » ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue.

Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H_{ij} - \epsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$n^{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\varphi_i^2(\vec{r})|$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (n^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (n^{in}). Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante : $n_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)n_i^{in} + \alpha n_i^{out}$ où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{\text{ème}}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, n_{i+1}^{in} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre n^{in} out et n^{out}) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ($n^{out} - n^{in}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

1.5.3 Implémentations pratiques de la DFT

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio. Dans cette section, nous allons donner une vue globale des principaux choix

d'implémentation de la DFT et introduire deux approximations numériques : l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points k et l'énergie de coupure, qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le développement en série des fonctions de Bloch.

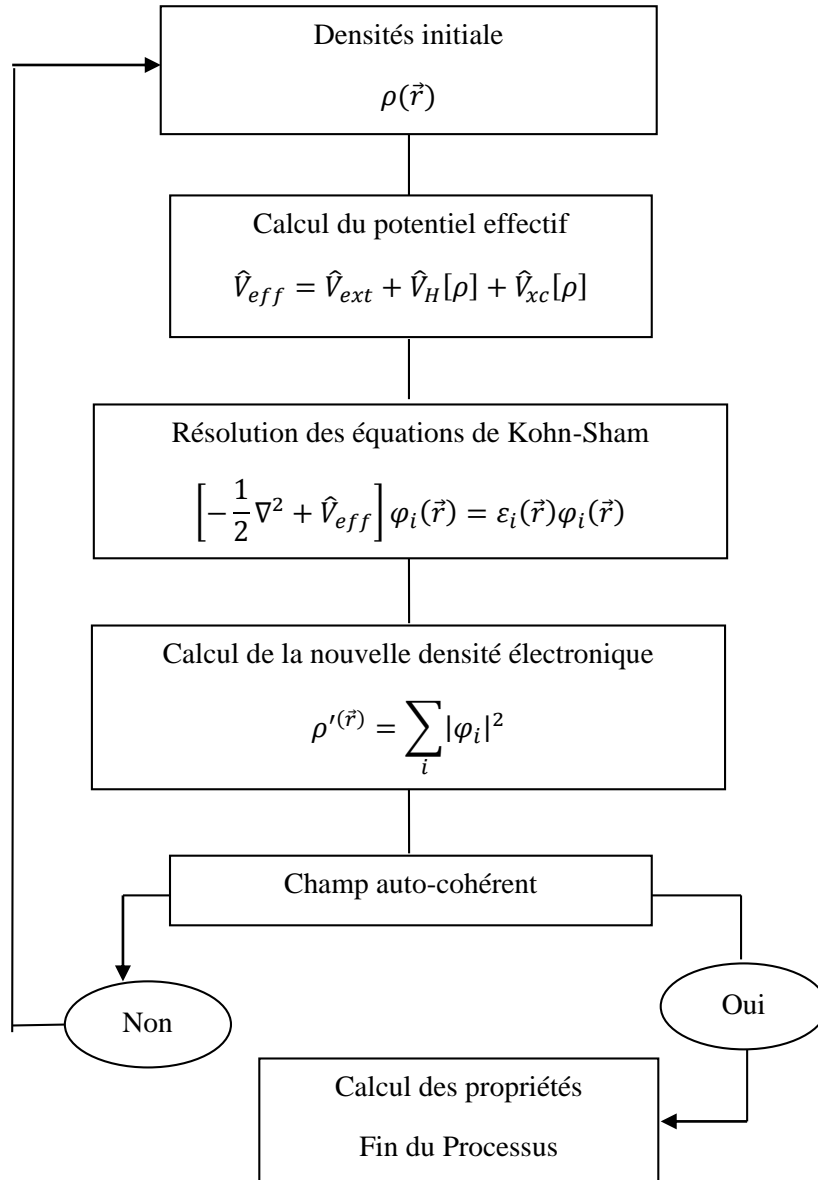


Figure 3: Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent.

Tableau 2: Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange corrélation et la base dans le cadre de la DFT [10]

Potentiel	Echange-corrélation	Base
<p><i>Conditions aux limites</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Périodiques • Non-périodiques <p><i>Forme</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Muffin-tin • Full-potential <p><i>Traitement des électrons de cœur</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Tous électrons • Pseudopotentiels 	<p><i>Local</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • LDA • GGA <p><i>Semi-local</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • meta-GGA <p><i>Non local</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • hybrides 	<ul style="list-style-type: none"> • Ondes planes • Ondes planes augmentées • Orbitales atomiques <p>Numériques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Orbitales de type Slater • Orbitales de type Slater augmentées • Orbitales Gaussiennes <p>+Ondes planes</p>

1.5.4 Panorama des principaux choix d'implémentation

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surfaces ou de solides est fournie dans le Tableau 2. Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation [31]:

- L'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie.

- iii. Les bases de type “orbitales localisée” ou “orbitales atomiques” (numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques. Les bases d’ondes planes sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins (systèmes périodiques uniquement).
- iv. Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. A titre d’exemple, une base d’ondes planes pure n’a de signification que dans le cadre de l’utilisation d’un “pseudo-potentiel”. De la même façon, une base “Augmented Plane Wave” est typiquement utilisée dans un traitement “tous électrons” en appliquant les “conditions aux limites périodiques”.

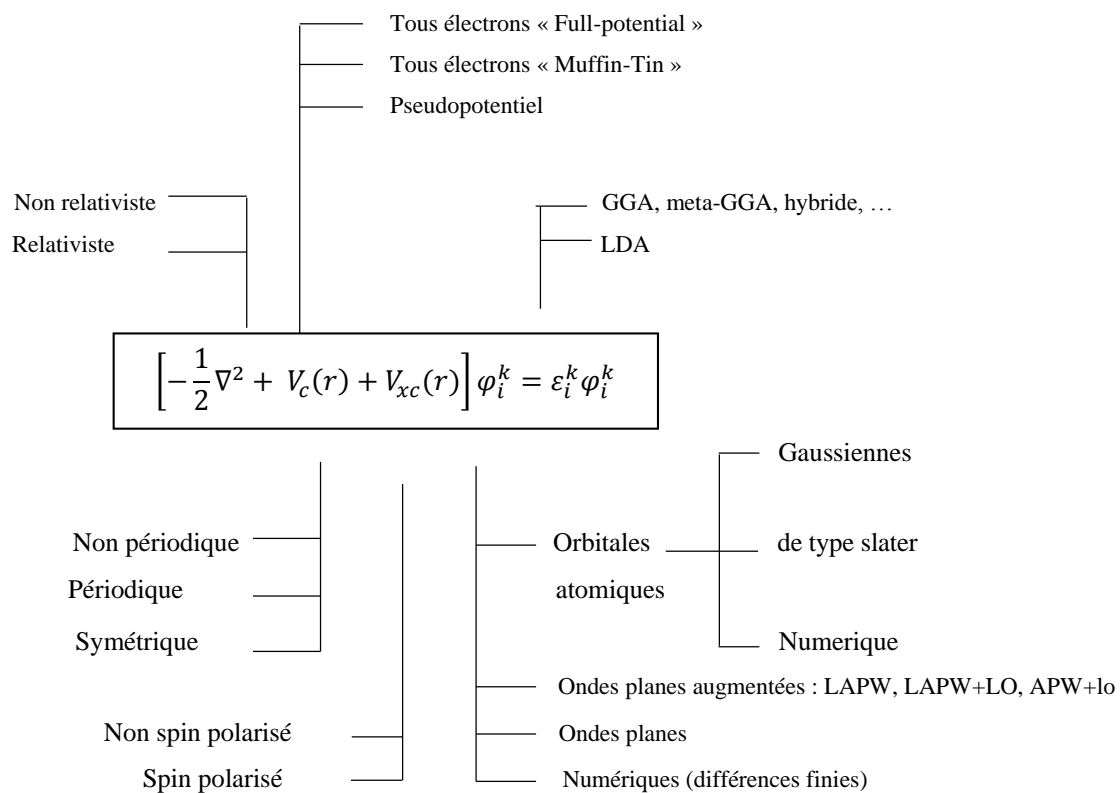


Figure 4 : Visualisation schématique des principaux choix d’implémentation dans la DFT.

Génération des données atomiques

Code d'ondes planes

2. Génération des données atomiques

Code d'ondes planes

2.1. Symétries dans un cristal et zone de Brillouin.....	42
2.2. Théorème de Bloch et base d'ondes planes.....	42
2.3. Approximations liées au code de calcul.....	43
2.4. La méthode LAPW.....	51
2.4.1. La méthode APW.....	51
2.4.2. La méthode LAPW.....	54
2.5. Génération des données atomiques.....	55
2.5.1. Introduction.....	55
2.5.2. Détails du calcul.....	56
2.5.3. Résultats et discussion.....	56

2.1- Symétries dans un cristal et zone de Brillouin

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation de certaines approximations liées à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT). Les conditions cycliques de Born-von Karman (super conditions de symétrie de translation) permettent de préserver la symétrie de translation d'un cristal parfait fini, conduisent à la quantification des vecteurs \vec{k} de l'espace réciproque et introduisent la notion de densité d'états. Ces conditions périodiques suppriment les effets de bord et les cristaux modélisés deviennent infinis. Les propriétés de symétrie du cristal sont alors utilisées pour la résolution de l'équation mono-électronique, et toutes les propriétés du cristal possèdent alors la même symétrie que le groupe d'espace. Ceci implique que l'hamiltonien est opérateur invariant pour toute opération de symétrie du groupe spatial et il devient alors possible de simplifier la recherche des éléments propres de l'équation de Schrödinger.

L'invariance des propriétés du cristal dans l'espace direct pour toute translation du réseau direct entraîne l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace réciproque. Ainsi, pour toute

translation \vec{G} de l'espace réciproque, les états d'énergie mono-électronique $E_n(\vec{k})$, fonctions des vecteurs de l'espace réciproque, peuvent s'écrire

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}) \quad (69)$$

où « n » est l'indice de la bande et \vec{k} appartient à la première zone de Brillouin définie comme la plus petite portion de l'espace réciproque centrée sur l'un des points du réseau réciproque, permettant, par des translations \vec{G} , de générer tous les points de l'espace réciproque. Il devient alors inutile de calculer les états d'énergie $E_n(\vec{k})$ en tout point de l'espace réciproque, mais seulement dans la première zone de Brillouin et mieux encore dans la première zone de Brillouin réduite par l'utilisation des symétries du cristal.

1.2 Théorème de Bloch et base d'ondes planes

Toute fonction périodique peut se décomposer en une base complète de coefficients de Fourier c_n . Le théorème de Bloch nous permet d'écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{G}} c_{n,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (70)$$

Où $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique possédant la périodicité du réseau, « n » est l'index de la bande et \vec{k} est un vecteur quelconque de la première zone de Brillouin. L'hamiltonien mono-électronique devient

$$\sum_{\vec{G}'} c_{n,(\vec{k}+\vec{G}')} \left(\frac{(\vec{k} + \vec{G}')^2}{2} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') \right) = \varepsilon_{n,(\vec{k}+\vec{G}')} c_{n,(\vec{k}+\vec{G}')} \quad (71)$$

Et la densité électronique s'écrit comme une double sommation sur tous les états (n, \vec{k}) occupés développés sur la base d'ondes planes \vec{G} .

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} c_{n, (\vec{k} + \vec{G})} c_{n, (\vec{k} + \vec{G}')}^* e^{i(\vec{G} - \vec{G}' \cdot \vec{r})} \quad (72)$$

Le terme d'énergie cinétique est diagonal et les potentiels s'expriment selon leurs coefficients de Fourier et constituent les termes non diagonaux de la matrice hamiltonienne. Cependant, il n'existe aucune méthode permettant de déterminer les valeurs propres. En organisant la matrice hamiltonienne de sorte que les termes diagonaux soient croissants et les termes non-diagonaux décroissants, la matrice hamiltonienne est dite "diagonale dominante", et au-delà d'une certaine valeur, il devient possible d'approximer les potentiels à zéro. La matrice infinie devient alors une matrice finie et la recherche des premières bandes d'énergie électronique consiste alors en la détermination des valeurs propres. Le développement des $\varphi_{n, \vec{k}}$ est alors tronqué et les sommes infinies sur tous les vecteurs \vec{k} deviennent des sommes finies. La précision du calcul des premiers éléments propres sera d'autant plus juste que le nombre d'onde sera élevé. Des méthodes numériques implémentées dans le code de calcul ABINIT [32], [33] permettent la recherche d'éléments propres pour des matrices d'ordre suffisamment grand représentant des systèmes contenant un nombre important d'atomes avec une précision relativement élevée.

1.3 Approximations liées au code de calcul

1) Maillage de l'espace réciproque

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points k , $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ dans l'espace réciproque. L'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les points- k de l'espace réciproque. Dans la limite d'un cristal de taille macroscopique, l'espacement entre les points- k tend vers 0, et la variable \vec{k} est continue. La densité des points \vec{k} dans l'espace réciproque est inversement proportionnelle à la taille de la super-maille des conditions de Born von-Karman, c'est à dire, à la taille du cristal étudié. La périodicité due à l'utilisation d'ondes planes et des conditions cycliques de Born von-Karman permet alors de le traiter comme un cristal infini. Pour des raisons numériques, on utilise un maillage de la première zone de Brillouin. Cette discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points- k . On choisit pour cela un nombre de points N_i dans chacune des directions de l'espace réciproque. On génère ainsi $N_1 N_2 N_3$ points k_R . Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de $N_1 * N_2 * N_3$ mailles. Dans ce travail, nous avons utilisé des grilles de Monkhorst-Pack [34] qui ne considèrent que les points k_R se trouvant dans la zone de Brillouin réduite. Ils constituent les points spéciaux de Monkhorst et

leur choix dans la zone de Brillouin réduite dépend de la symétrie du système. Ils sont définis dans les trois directions de l'espace comme suit:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} \equiv \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i \quad (73)$$

où les \vec{G}_i sont les vecteurs de la maille primitive dans l'espace réciproque. Dans la méthode de discrétisation Monkhorst-Pack il faut retenir que :

- La somme sur la série de points uniformes de l'équation (73), avec $n_i = 1, 2, \dots, N_i$, intègre exactement une fonction périodique possédant des coefficients de Fourier s'étendant seulement à $N_i T_i$ dans chaque direction avec T_i les vecteurs de translation du cristal.
- La série de points définie par l'équation (73) est une grille uniforme en \vec{k} proportionnelle à la maille réciproque et décalée pour $\vec{k} = 0$. Pour plusieurs types de mailles (notamment les cubiques) il est préférable de choisir les N_i impairs [34]. Ainsi, la série de points n'inclura pas les points de plus haute symétrie ; excluant le point $\vec{k} = 0$ et les points aux limites de la zone de Brillouin.

La précision du calcul peut être alors contrôlée et accrue en augmentant la finesse du maillage. Cependant, cette augmentation de précision se fait au détriment de la vitesse de calcul. Plus précis seront les résultats et plus longs seront les temps de calcul. Le nombre de points-k dans une direction de l'espace réciproque étant proportionnel à la taille du côté de la maille réciproque dans la même direction, il est indispensable de travailler avec un ratio nombre de points-k constant sur côté de la maille pour la comparaison de deux systèmes afin d'effectuer tous les calculs avec la même précision lors de l'utilisation de super-cellules. Dans le cadre de ce travail et pour les deux métaux entrant dans la composition de l'alliage étudié, soit le Baryum et le Silicium, nous retenons pour les phases volumiques un maillage de l'ordre de $(22 \times 22 \times 22)$, qui assurera une convergence de l'énergie totale à quelques meV près, comme l'indique les figures 5(a), 5(b), 5(c), qui représentent les études de convergence en points -k pour les mailles primitives du Baryum (cubique centré), le Silicium (diamant) et finalement pour le composé $BaSi_2$ (hexagonal) respectivement. Et cela pour un Ecut de 440 eV en utilisant l'approximation GGA.

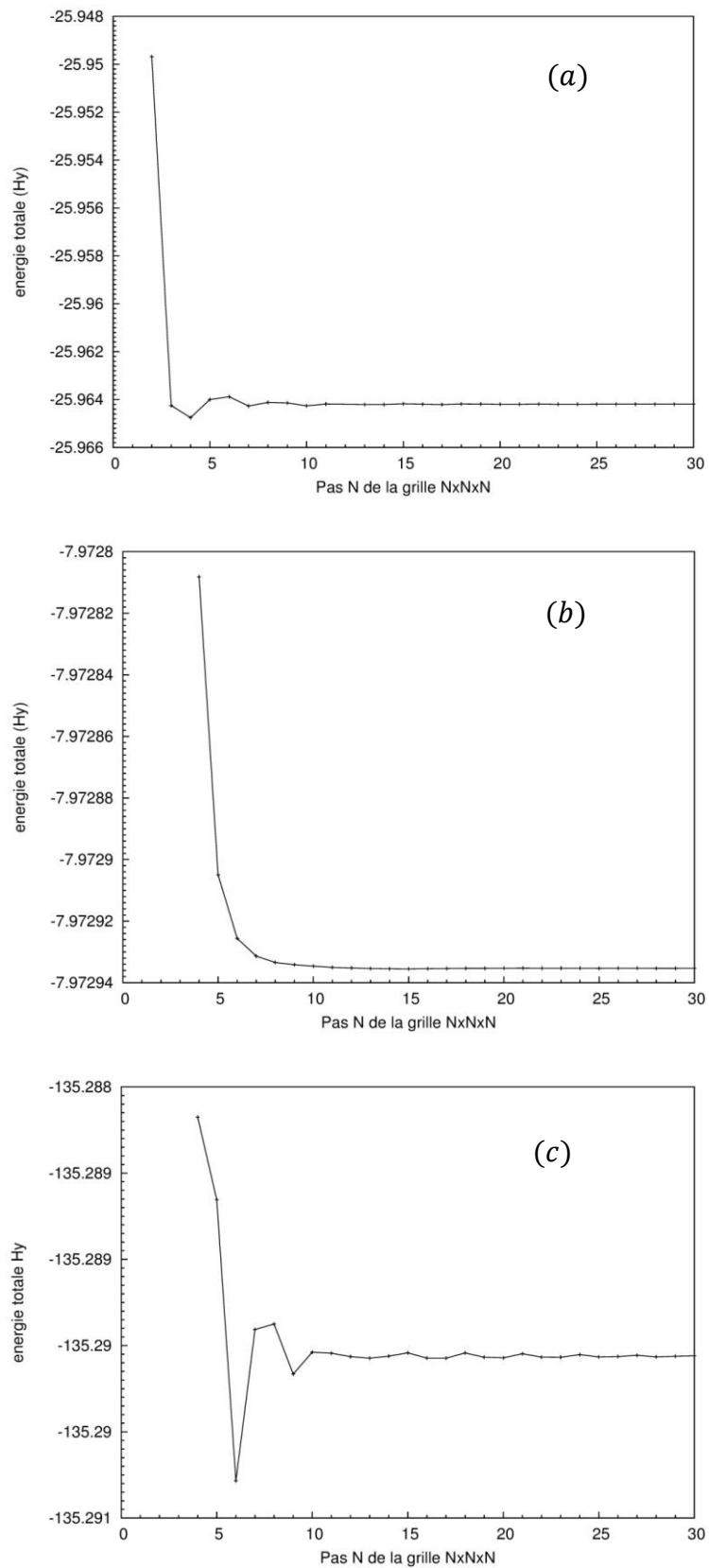


Figure 5: Convergence en points-k pour une maille primitive. $E_{cut}=440$ eV. Fonctionnelle GGA. Baryum (cubique centré), (b) Silicium (diamond), (c) du composé. BaSi₂.

2) *Smearing*

Pour les systèmes métalliques, l'intégration sur la première zone de Brillouin se fait par des fonctions discontinues au niveau de Fermi, impliquant l'utilisation d'un maillage très fin, et par conséquent très coûteux en terme de temps de calcul et rendant la convergence du calcul difficile. Une autre solution consiste à remplacer la fonction d'occupation électronique de Fermi à $0K$ par une fonction plus lisse de type Fermi-Dirac [35], gaussienne, ou encore de Methfessel et Paxton (MP) [36]. Dans ce travail, la convergence de l'intégration à travers la zone de Brillouin est accélérée par l'introduction d'une température fictive suivant le schéma analytique « cold smearing » de Marzari [37].

3) *Troncature de la base d'ondes planes*

Les différents états d'énergie, solutions propres de l'hamiltonien du système, se regroupent en différentes bandes $E_n(\vec{k})$ dans lesquelles sont placés tous les électrons du solide $N_{elec} = N_{maille} \sum_{\alpha} Z^{\alpha}$. Or, il y a dans chaque zone de Brillouin autant d'états k que de mailles. Ainsi, chaque bande d'énergie pourra contenir $2N_{maille}$ électrons. Il est alors nécessaire de calculer de manière précise un nombre de bandes au moins égal à la moitié du nombre d'électrons dans une maille élémentaire. Afin de traiter les électrons de cœur de chaque atome, il est nécessaire de choisir des vecteurs $\vec{G} = \left(\frac{2\pi n}{a}\right)$ de l'ordre de $\frac{2\pi}{r_c}$ représente une fraction χ du "rayon" de la trajectoire de l'électron de cœur le plus profond. Le nombre d'onde ainsi calculé serait de l'ordre de n^3 avec $n \approx \frac{a}{\chi r_c}$. De manière pratique, on effectue un filtrage passe-bas lors de la transformée de Fourier ne considérant que les ondes planes de faible énergie cinétique. Le nombre d'ondes planes entrant dans la décomposition de la fonction d'onde du système, $\varphi_{n,\vec{k}}$ est alors choisi selon leurs énergies.

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (74)$$

En raison de la discrétisation de l'espace réciproque engendrant les ondes planes \vec{G} , la base d'ondes planes croît de manière discontinue avec l'énergie de coupure E_{cut} . De plus, pour un E_{cut} fixe, toute variation de la géométrie de la cellule entraîne une modification de la base d'ondes planes et implique donc une seconde source de discontinuité. Le nombre d'ondes planes étant proportionnel à $\left(\frac{a}{\chi r_c}\right)^3$, il devient évident que plus la taille de la cellule (même vide d'atomes) est grande, et plus les temps de calculs sont importants. En augmentant le nombre de

points-k décrivant la première zone de Brillouin, on minimise le poids de chaque onde plane dans les sommations et on diminue les effets de la discrétisation du nombre d'ondes planes sur l'énergie totale. La Figure 6 montre que la convergence de l'énergie en fonction de E_{cut} ne dépend pas du maillage choisi. Il est donc possible de découpler l'étude de la convergence en points-k et en E_{cut} . Ainsi, pour un maillage de $22 \times 22 \times 22$, il y a respectivement une convergence de l'énergie du Baryum et du Silicium, inférieure à 1meV, mais pour le composé $BaSi_2$ un maillage de $6 \times 6 \times 6$ était suffisant pour des valeurs de 440 eV. En raison du nombre d'erreurs introduit par le maillage de la zone de Brillouin et du choix de l'énergie de coupure, il est très difficile de comparer deux systèmes n'ayant pas été étudiés avec les mêmes paramètres. Cependant en raison du caractère systématique des erreurs, la comparaison entre deux systèmes étudiés avec des paramètres de précision identiques devient alors possible.

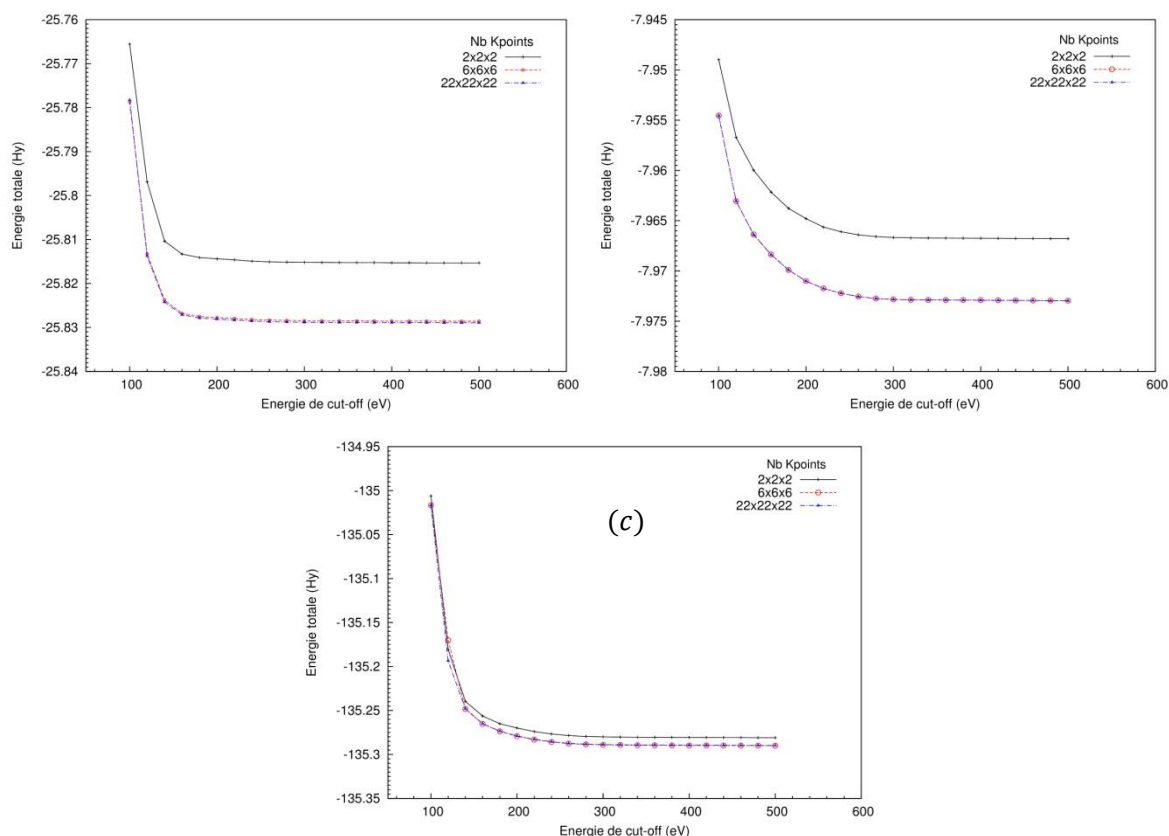


Figure 6 - Convergence de l'énergie totale de Baryum (a) et du Silicium (b) et le composé $BaSi_2$ (c) en fonction de E_{cut} avec un maillage de $(2 \times 2 \times 2)$, $(6 \times 6 \times 6)$ et $(22 \times 22 \times 22)$ points-k.

1) Pseudopotentiels

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (c'est-à-dire le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs \vec{G} nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de Kohn-Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels, appelée encore approximation de cœurs gelés (frozen-core approximation). Cette méthode repose sur l'hypothèse que seuls les électrons de valence (c'est-à-dire les électrons les plus externes) contribuent de façon significative aux propriétés physiques et chimiques d'un système donné alors que les électrons de cœur ne sont pas fortement sensibles à l'environnement chimique. Les cœurs ioniques sont ainsi considérés comme étant "gelés" dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudopotentiel. Ce pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul des électrons de cœur. Le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite dans les calculs (et donc le nombre d'équations à résoudre) s'en trouve fortement réduit ; seuls les électrons de valence sont pris en compte, ce qui produit un gain de temps de calcul considérable. Mais, comme en mécanique quantique toutes les fonctions d'onde décrivant les états électroniques (les électrons) doivent être orthogonales entre elles (condition d'orthogonalité généralisée). Les électrons de cœur apparaissent toujours de manière implicite. En effet, pour rester orthogonales aux orbitales de cœur, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région proche du noyau (Figure7). Les fonctions d'onde résultant de cette contrainte d'orthogonalité restent relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{G} très élevé). On remplace alors la partie de la fonction d'onde proche du cœur ionique par des fonctions d'onde fictives, ou pseudo fonctions d'onde, qui donnent lieu aux mêmes fonctions d'onde de valence au-delà d'un certain rayon de coupure r_c (Figure7). Ces pseudo-fonctions d'onde sont alors plus lisses ou "douces" que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées par un nombre de vecteurs \vec{G} très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très "dur" du cœur ionique est remplacé par un pseudopotentiel plus "doux" (Figure7).

Le pseudo-potentiel se définit donc comme un potentiel ionique effectif relativement doux qui n'agit que sur les électrons de valence.

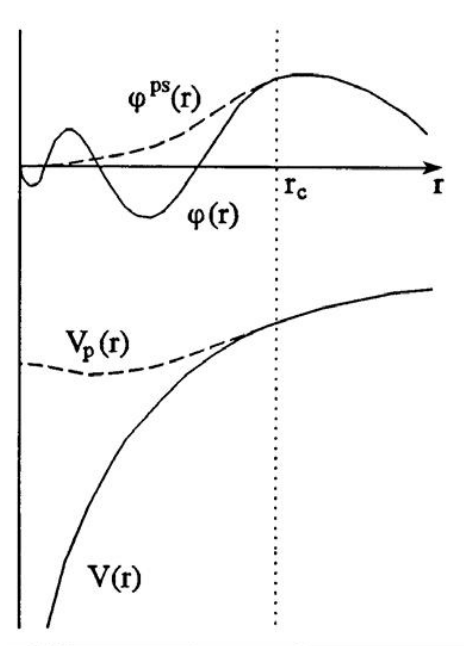


Figure 7 - Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons $[\varphi(r)]$ et du potentiel de cœur $[v(r)]$ par une pseudo-fonction d'onde $[\varphi^{ps}(r)]$ et un pseudo-potentiel $[v_p(r)]$, respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'ortho normalisation permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles [10].

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. Ainsi, bien que la méthode pseudo-potentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont construits de manière à satisfaire un certain nombre de conditions qui les rendent aussi transférables que possible, c'est-à-dire qu'ils puissent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (l'état massif ou bulk, à la surface). Dans la mesure où les pseudopotentiels à norme conservée ne reposent pas sur la connaissance expérimentale préliminaire d'un élément chimique, on peut les construire pour n'importe quel élément du tableau périodique.

La génération d'un pseudopotentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudopotentiel soient égales aux énergies atomiques réelles ou "all electrons". L'hypothèse principale est alors d'admettre que le pseudopotentiel construit pour un atome donné est transférable, c'est-à-dire que les résultats obtenus restent corrects si l'atome est placé dans un certain environnement chimique. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car il faut estimer un rayon de coupure convenable et choisir les électrons pouvant être considérés comme chimiquement inertes (cœur et semi-cœur). On essaie donc de trouver un compromis entre la transférabilité du pseudopotentiel et la diminution du temps de calcul qu'il engendre en autorisant un E_{cut} moins important. En général, il est obligatoire de tester un nouveau pseudopotentiel dans des environnements bien connus pour vérifier s'il reproduit bien les résultats auxquels on s'attend.

Plusieurs types de pseudopotentiels ont déjà été développés [38]. Certaines méthodes font appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Cela confère plus de latitude dans leur construction, mais la non conservation de la norme néanmois des contraintes techniques supplémentaires lors de l'implémentation. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudo-fonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur (ex. pseudopotentiels de Vanderbilt [39] également appelés pseudopotentiels "ultrasoft", USPP) permettant de bas E_{cut} .

1.4 La méthode LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [40] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [41] [42]. Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

1.4.1 La méthode APW

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

- i. A proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- ii. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses. Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (a) des sphères appelées

« Muffin-Tin » englobant les atomes et (b) une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure 8) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- ✓ des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » (région I);
- ✓ des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \quad (\vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \quad (\vec{r} \in I) \end{cases} \quad (75)$$

Où Ω , $u_l^{\alpha}(r, E)$, $Y_{lm}(r)$, A_{lm}^{α} , et R_{α} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de \vec{k} , comme l'est la base d'ondes planes.

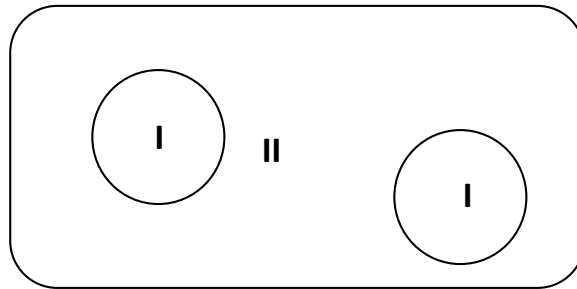


Figure 8 : Partition de l'espace selon la méthode APW :
I : zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle.

La fonction $u_l^{\alpha}(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r u_l^{\alpha}(r, E) = \quad (76)$$

dans laquelle $V^{\alpha}(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [40]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (77)$$

dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- i. Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- ii. Les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_1 est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^{α} en fonction des $C_{\vec{G}}$ à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (78)$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^{α} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{G}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{G} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour un empilement compact de structure cubique faces centrées ou pour un hexagonal compact. Il reste raisonnable pour les systèmes cubiques centrés (structure CsCl) et les matériaux reliés à ce type structural. En revanche, ce modèle devient beaucoup moins fiable à mesure que la symétrie et la coordination diminuent. En outre, les fonctions APW constituent des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande

d'énergie d'indice \vec{G} . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

1.4.2 La méthode LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $u_l(r) Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(\hat{r})$, doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (79)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \quad (\vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l^\alpha(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \quad (\vec{r} \in I) \end{cases} \quad (80)$$

où B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l^α et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^α . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté. Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

- i. des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques ;
- ii. des ondes planes pour la région interstitielle ;
- iii. des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient continues. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF. La précision d'une base d'onde plane est déterminée par G_{max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{min} \cdot G_{max}$ dans lequel R_{α}^{min} représente le plus petit rayon de MT.

1.5 Génération des données atomiques

1.5.1 introduction

Les données atomiques ont été générées avec le code Atompaw [43]

Parmi les paramètres les plus importants à considérer lors de la génération on peut citer :

- Le choix des électrons de valence.
- Le choix des fonctions partielles.
- Le rayon de la sphère d'augmentation.

Dans la pratique, la qualité de l'approximation du cœur gelé dépend fortement du choix des électrons de valence et électrons du cœur. En effet, dans un atome, la validité de cette approximation est évidente pour les couches profondes. Le problème peut survenir lorsqu'on a des électrons suffisamment proches de la couche externe. Ces électrons, bien qu'ils ne participent pas directement dans la cohésion d'un composé du point de vue chimique, peuvent subir un réarrangement et s'écartent significativement de leur configuration dans un atome. La méthode PAW nous offre la possibilité d'inclure explicitement ces électrons dans le calcul en les considérant comme électrons de valence. De cette manière il devient possible d'obtenir la précision des calculs avec la méthode LAPW qui, pour sa part, permet de relaxer tous les électrons du cœur avec les électrons de valence tout en travaillant avec le vrai potentiel sans aucune approximation. Comme pour les ondes planes, la base des fonctions partielles dans chaque sphère est tronquée. Généralement, on garde une à deux fonctions partielles pour chaque

moment angulaire. Le choix du rayon de la sphère d'augmentation est le résultat d'un compromis délicat. Plus ce rayon est grand plus les calculs sont économiques car la fonction d'onde $|\tilde{\varphi}\rangle$ est plus soft, mais en contrepartie on perd de la précision et vice-versa.

1.5.2 Détails du calcul

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité adoptant la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [43] implémenté dans le code ABINIT [32] [33]; méthode basée sur l'approche de pseudopotentiel moyennant l'utilisation des ondes planes comme base. Les effets de la corrélation et de l'interaction d'échange ont été traités en utilisant les fonctionnelles suivantes : la LDA avec la paramétrisation de Perdew-Wang [44] des données de Ceperley et Alder [45] et la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [46].

Pour tester les données atomiques, nous avons calculé les équations d'état $E(V)$ des éléments purs Baryum et silicium. Les énergies sont obtenues avec des convergences similaires pour toutes les structures. La taille de la base d'ondes planes (caractérisée par l'énergie E_{cut}) varie d'un ensemble de données à un autre. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est fait de sorte à garder le résultat de la multiplication du nombre d'atomes dans la maille par le nombre de point-k supérieur à 10000. La convergence de l'intégration à travers la zone de Brillouin est accélérée par l'introduction d'une température fictive suivant le schéma analytique « cold smearing » de Marzari [37] avec une énergie de 0.1 eV. Ces paramètres nous donnent des énergies absolues convergées à quelques meV.

Les énergies, ainsi obtenues, permettent de faire un fit de l'équation d'état de Murnaghan [47] qui donne le paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B . L'énergie de cohésion E_{coh} est aussi calculée comme étant le gain d'énergie entre l'énergie d'un atome libre et l'énergie de ce même atome dans la structure stable.

Les deux éléments qui constituent notre système sont le Baryum et le Silicium. Les électrons des orbitales atomiques traités comme des états de valence sont $5s^2 6s^2 5p^2$ et $3s^2 3p^2$ pour le Baryum et le Silicium respectivement.

1.5.3 Résultats et discussion

Nous avons commencé notre travail par l'étude de convergence des paramètres utilisés dans le fichier d'entrée (input) du code ABINIT (cutoff, kpoint,). Cette étude est d'une importance primordiale car elle nous permet d'optimiser le temps de calcul tout en respectant la précision sans oublier le fait que ces calculs ont été effectués à pression nulle et une

température à 0 K. Tout d'abord, nous avons étudié plusieurs allotropes pour les deux éléments purs, le Silicium dans la structure : Diamant (A4), fcc (A1), bcc (A2), hcp (A3) et le Baryum dans la structure: fcc (A1), bcc (A2), (A3) . Ce qui nous a conduits à prendre la taille de la base d'ondes planes (caractérisée par l'énergie Ecut) égale à 400 eV dans le cas de la LDA et 440 eV pour la GGA.

Afin de vérifier la fiabilité de l'ensemble de nos données atomiques générées, nous avons comparé nos résultats concernant le calcul des paramètres de maille ainsi que le bulk modulus avec les résultats expérimentaux et les données théoriques. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3 pour les paramètres de maille et dans le Tableau 4 pour le bulk modulus.

Tableau 3 : Paramètres de structure calculés pour plusieurs allotropes des éléments pur Ba et Si avec les valeurs expérimentaux.

		Paramètre de réseau (Å)			
		Abinit LDA	Abinit GGA	Pwsf ^c	Exp.
		Notre calcul	Notre calcul		
Ba					
fcc(A1)	a =	6,019	6.365	5.061	
bcc(A2)	a =	4,776	5.032		4,6498 ^a 5.023 ^d 4.758 ^e
hcp(A3)	a =	4,245	4.477		
	c =	6,921	7.377		
Si					
diam. (A4)	a =	5,400	5.470	5.469	5,443 ^b 5.431 ^d 5.381 ^e
fcc(A1)	a =	3,814	3.866		
hcp(A3)	a =	2,619	2.651		
	c =	2,450	2.479		

^a Ref. [48], ^b Ref. [49], ^c Ref. [50],

^d Ref. [51], ^e Ref. [52],

Table 4: Les volumes atomique calculés ($V_0, \text{\AA}^3/\text{atom}$), ainsi que les bulk modulus (B_0, GPa), et leurs dérivés (B') pour Ba et Si

	<i>Ba</i>		<i>Si</i>	
	CASTEP code ^a	ABINIT code Notre calcul	CASTEP code ^a	ABINIT code Notre calcul
V_0	53.863	63.710	19.471	20.460
B_0	10	8.9	95	88.2
B'	2.4	3.187	3.7	4.310

^a Ref. [50]

En ce qui concerne le tableau 3, on a regroupé les données cristallographiques (plus précisément les paramètres de maille) obtenues lors de notre investigation en utilisant le code ABINIT. Moyennant les deux fonctionnelles LDA et GGA ainsi que les résultats effectués par le code PWSCF [50]; en plus des données expérimentales pour plusieurs allotropes et pour leurs structures stables (les lignes en gras) c.-à-d. : le Baryum qui se cristallise sous la forme (bcc) cubique centré et le Silicium qui se trouve dans la nature sous la forme diamant. Il ressort du même tableau que nos résultats en accord avec les expériences montrent les tendances habituelles de LDA et GGA : la surestimation de la LDA des liaisons, ce qui entraîne de plus grandes énergies de cohésion et les distances interatomiques plus courtes. Ce comportement se vérifie pour nos deux systèmes avec une moyenne de 0.7% pour le Baryum et 0.3% pour le Silicium.

La tendance générale de la GGA est de surestimer le paramètre de maille sans être systématique dans ce sens et de sous-estimer les énergies de cohésion. Ce qui est encore vérifié dans notre cas avec des moyennes de 4.61% pour le Baryum et de 0.95% pour le Silicium.

Étude des composés reportés dans le système Ba-Si

3. Étude des composés reportés dans le système Ba-Si

3.1. Introduction.....	59
3.2. Détails du calcul.....	60
3.2.1. <i>Calculs ab-initio</i>	60
3.2.2. <i>Détermination des enthalpies de formation</i>	61
3.2.3. <i>Résultats et discussion</i>	61

2.1 Introduction

Le diagramme de phases du système binaire Ba-Si a été entièrement ré-investigué par Pani et Palenzona [53], ce diagramme est partiellement différent de celui existant dans l'ouvrage de Massalski [54]. Ainsi le nouveau diagramme de phases expérimental comporte cinq composés définis : Ba_2Si , Ba_5Si_3 , $BaSi$, Ba_3Si_4 et $BaSi_2$. Dans ce chapitre on a déterminé les paramètres cristallographiques et les énergies de formations des éléments purs Ba et Si et les cinq composés définis, en utilisant le code ABINIT. Les enthalpies de formation des composés définis peuvent être déterminées à partir des énergies calculées. Ces enthalpies de formation vont être ensuite exploitées dans l'optimisation thermodynamique du système Ba-Si par le code BATNABIN [55].

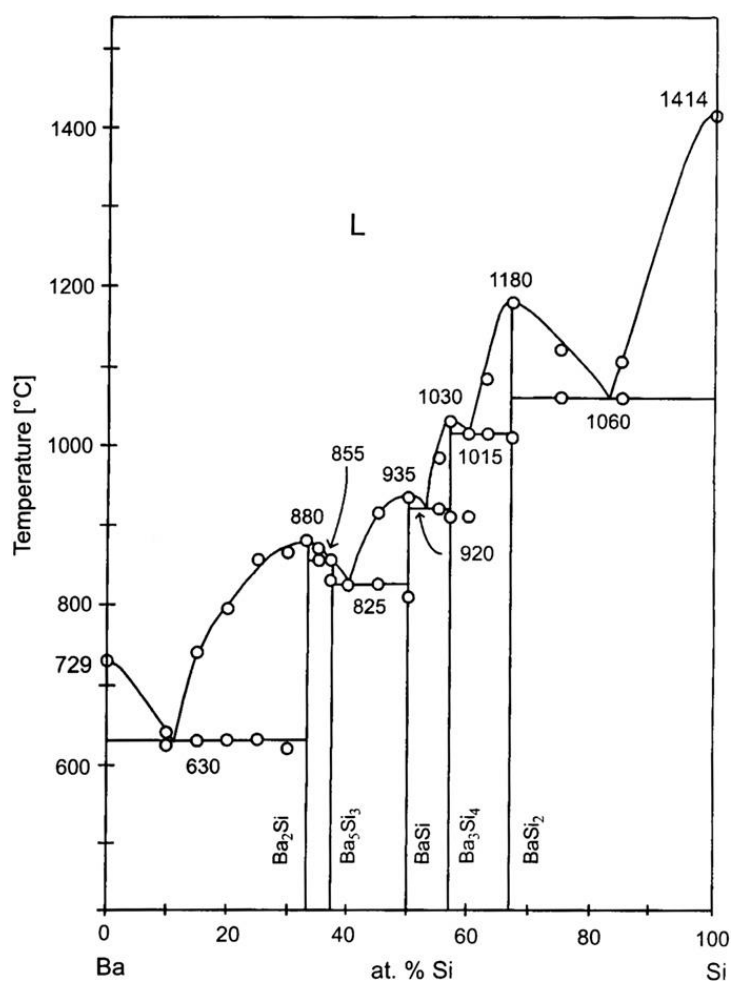


Figure 9 : Diagramme de phases du système Ba-Si selon Pani et Palenzona [53].

2.2 Détails du calcul

2.2.1 Calculs ab-initio

Les calculs sont réalisés avec les données atomiques PAW présentées dans le chapitre précédant en utilisant les mêmes paramètres. L'énergie E_{cut} est fixée à la valeur 400 eV dans le cas de la LDA et 440 eV pour la GGA. Ces valeurs on les a obtenus après une autre étude de convergence où on a tenu compte cette fois ci des deux matériaux, le Baryum et le Silicium simultanément. Ainsi les valeurs de E_{cut} choisies vont nous permettre d'obtenir des différences d'énergie convergées à 1 meV (0.1 kJ/mol).

Les structures sont optimisées en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et les paramètres de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum se traduit par une structure dans laquelle les composantes du tenseur de contraintes de la maille et les forces agissant sur les atomes sont nulles. Il est alors possible de mener un processus de minimisation

automatisée⁸ basée sur les contraintes et les forces en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans l'ABINIT, nous avons utilisé celui de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [56]. Du point de vue numérique, on a considéré que les forces sont nulles lorsqu'on descend sous le seuil de $0.01 \text{ eV}/\text{Å}^9$ alors que les contraintes sont minimisées avec un seuil de 0.05 GPa^{10} .

2.2.2 Détermination des enthalpies de formation

À 0 K, le critère de stabilité thermodynamique d'un composé est l'enthalpie de formation ΔH_{0K} ; pour notre composé Ba_xSi_y elle est définie comme suit :

$$\Delta H_{0K}(Ba_xSi_y)/Kj \text{ mol} - at^{-1} = \left(E_{Ba_xSi_y}^{tot} - xE_{Ba(bcc)}^{tot} - yE_{Si(diamond)}^{tot} \right) / (x + y)$$

$E_{Ba_xSi_y}$, $E_{Ba(bcc)}^{tot}$ et $E_{Si(diamond)}^{tot}$ sont les énergies (par atome) du composé Ba_xSi_y et des constituants Ba et Si , dans leur structure stable (bcc pour le Baryum et diamant pour le Silicium) ; chaque structure est dans sa géométrie d'équilibre (forces et contraintes nulles). C'est une manière d'exprimer le bilan énergétique en passant d'un cristal de x atomes Ba et un cristal de y atomes Si à un cristal de $x + y$ atomes Ba et Si dans la structure Ba_xSi_y . Lorsqu'on gagne de l'énergie dans ce processus, le composé Ba_xSi_y est plus stable comparé aux éléments d'origines dans leur structure cristalline d'origine. Lorsqu'on perd de l'énergie, le composé est alors instable.

2.2.3 Résultats et discussion

Les structures cristallographiques des cinq composés définis Ba_2Si , Ba_5Si_3 , $BaSi$, Ba_3Si_4 , $BaSi_2$ sont schématisés sur les figures (10, 11, 12, 13, 14) avec des représentations selon les trois axes a, b et c. Les paramètres structuraux sont regroupés dans les tableaux 5 et 6. Comme attendu, la LDA sous-estime systématiquement les paramètres de mailles avec une erreur relative maximale de -4.3% et une valeur moyenne de l'erreur de -1.7%. Cependant, l'accord de la GGA avec les résultats expérimentaux est excellent avec une erreur maximale qui ne dépasse pas 3.5% et une moyenne des valeurs absolues des erreurs inférieure à 1.3% ce

⁸ Bien qu'il soit possible de faire une minimisation "à la main" l'automatisation est bien plus appropriée à plusieurs égards.

⁹ Correspondant à $1.94 \times 10^{-4} \text{ (Ha/ua)}$.

¹⁰ Correspondant à $1.94 \times 10^{-6} \text{ (Ha/ua}^3\text{)}$.

qui est pratiquement identique aux résultats de la LDA. Les enthalpies de formation calculées par les deux approximations LDA et GGA sont présentées dans le tableau 7. Ces résultats seront discutés et commentés dans le chapitre V avec l'optimisation complète du système Ba-Si.

Tableau 5: Paramètres structurales des composés définis dans le système Ba-Si calculés avec la LDA et la GGA et comparés avec les paramètres expérimentaux.

Phase	Prototype	Pearson symbol	Space group	Paramètres du réseau (Å°)						
				Abinit(Notre calcul)		Quantum ^c		Exp.		
				GGA	LDA	Espresso				
Ba	Cu	cI2	Im 3 m (229)	a=	5.032	4.779	5.061	5.023 ^g	4.758 ^b	
Ba₂Si	Co ₂ Si	oP12	Pn m a (62)	a=	8.557	8.251	8.401	8.389 ^a	8.440 ^d	8.430 ^h
				b=	5.422	5.222	5.356	5.405 ^a	5.200 ^d	5.400 ^h
				c=	10.194	9.959	10.043	10.031 ^a	9.630 ^d	9.880 ^h
Ba₅Si₃	Ba ₅ Si ₃	tP32	P4/n cc (130)	a=	8.515	8.264	8.437	8.474 ^a	8.486 ^e	8.456 ⁱ
				c=	16.740	16.277	16.448	16.452 ^a	16.421 ^e	16.450 ⁱ
BaSi	BCr	oC8	Cm c m (63)	a=	5.057	4.931	4.988	5.037 ^a	5.043 ^b	5.042 ^k
				b=	12.203	11.892	11.924	11.941 ^a	11.930 ^b	11.970 ^k
				c=	4.152	4.043	4.138	4.136 ^a	4.139 ^b	4.142 ^k
Ba₃Si₄	Ba ₃ Si ₄	tP28	P4 ₂ /m n m (136)	a=	8.598	8.156	8.483	8.520 ^a	8.520 ^f	8.523 ^l
				c=	11.972	11.877	11.895	11.815 ^a	11.840 ^f	11.832 ^l
BaSi₂	BaSi ₂	oP24	Pn m a (62)	a=	9.055	8.784	8.950	8.934 ^a	8.920 ^b	9.077 ^j
				b=	6.774	6.608	6.701	6.730 ^a	6.750 ^b	6.786 ^j
				c=	11.611	11.304	11.470	11.54 ^a	11.570 ^b	11.644 ^j
Si	C	cF8	Fd3m (227)	a=	5.4702	5.400	5.469	5.431 ^g	5.381 ^b	

^c Ref. [50], ^g Ref. [57], ^b Ref. [52], ^a Ref. [53],

^d Ref. [58], ^e Ref. [59], ^f Ref. [60], ^h Ref. [61],

ⁱ Ref. [62], ^j Ref. [63], ^k Ref. [64], ^l Ref. [65].

Tableau 6: Paramètres structuraux des composés définis dans le système Ba-Si calculés avec la LDA et la GGA ainsi que les coordonnées réduites des atomes au sein de la maille primitive. et comparés avec les paramètres expérimentaux. Les erreurs relatives des paramètres de mailles comparés aux résultats expérimentaux sont indiquées par le champ err. L'erreur maximale est notée en gras.

<i>composé</i>		<i>Positions atomique</i>			<i>Paramètres de maille (Å°)</i>					
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Ba₂Si	<i>Prototype</i> <i>Sym.pearson</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>N°</i>	Co₂Si oP12 Pnma 62	GGA			<i>Err.</i>	8.557	5.422	10.194	
			<i>Ba₁(4c)</i>	0.85618	0.25000					
				0.08262						
				<i>Ba₂(4c)</i>	0.97905	0.25000				
					0.66912					
				<i>Si₁(4c)</i>	0.25081	0.25000	0.10189			
			LDA			<i>Err.</i>	8.251	5.222	9.959	
				<i>Ba₁(4c)</i>	0.85533					0.25000
					0.08164					
				<i>Ba₂(4c)</i>	0.97531					0.25000
		0.67217								
	<i>Si₁(4c)</i>	0.25188	0.25000	0.10570						
Quantumespresso				8.401	5.356	10.043				
Exp										
	<i>Ba₁(4c)</i>	0.017	0.250	0.677	8.389 ^a	5.405 ^a	10.031 ^a			
	<i>Ba₂(4c)</i>	0.153	0.250	0.084	8.440 ^d	5.200 ^d	9.630 ^d			
	<i>Si₁(4c)</i>	0.252	0.250	0.403	8.430 ^h	5.400 ^h	9.880 ^h			
	<i>Original shift 1/2 1/2 1/2</i>									
Ba₅Si₃	<i>Prototype</i> <i>Sym.pearson</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>N°</i>	Ba₅Si₃ tP32 P4/ncc 130	GGA			<i>Err.</i>	8.515	8.515	16.740	
			<i>Ba₁(4c)</i>	0.00000	0.50000					
				0.27924						
			<i>Ba₂(16g)</i>	0.16876	0.19661					0.10854
			<i>Si₁(4c)</i>	0.00000	0.50000					0.98884
			<i>Si₂(8f)</i>	0.39843	0.39843	0.25000				
			LDA			<i>Err.</i>	8.264	8.264	16.277	
				<i>Ba₁(4c)</i>	0.00000					0.50000
					0.28125					
				<i>Ba₂(16g)</i>	0.16890					0.19855
	<i>Si₁(4c)</i>	0.00000	0.50000	0.98773						
	<i>Si₂(8f)</i>	0.39785	0.39785	0.98773						
Quantumespresso				8.437	8.437	16.448				
Exp										
	<i>Ba₁(4c)</i>	0.250 0	0.250	0.2271	8.474 ^a	8.474 ^a	16.452 ^a			
	<i>Ba₂(16g)</i>	0.07997	0.57997	0.10688	8.486 ^e	8.486 ^e	16.421 ^e			
	<i>Si₁(4c)</i>	0.2500	0.25000	0.00950						
	<i>Si₂(8f)</i>	0.3518	0.6482	0.2271						
	<i>Original shift 0 0 1/2</i>									

Tableau 6 suite

BaSi	BaSi	GGA	<i>Err.</i>	5.057	12.203	4.152
				0.3%	2.1%	0.03%
Prototype Sym.pearson Groupe d'espace	BaCr oC8 Cmcm	LDA	<i>Err.</i>	4.931	11.892	4.043
				-2.2%	-0.5%	-0.02%
N°	63	Quantumespresso		4.988	11.924	4.138
				Exp	5.037 ^a	11.941 ^a
				5.043 ^b	11.930 ^b	4.139 ^b
				5.042 ^k	11.970 ^k	4.142 ^k
				Original shift 0 1/2 1/2		
Ba₃Si₄	Ba₃Si₄	GGA	<i>Err.</i>	8.598	8.598	11.972
				0.9%	0.9%	1.2%
Prototype Groupe d'espace Sym.pearson P4 ₂ /mnm	Ba₃Si₄ tP28	LDA	<i>Err.</i>	8.156	8.156	11.877
				-4.3%	-4.3%	0.4%
N°	136	Quantumespresso		8.483	8.483	11.895
				Exp	8.520 ^a	8.520 ^a
				8.520 ^f	8.520 ^f	11.840 ^f
				8.523 ^l	8.523 ^l	11.832 ^l
				Original shift 1/2 1/2 1/2		

Tableau 6 suite

BaSi₂	<i>Prototype</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>Sym.pearson</i>	BaSi₂ oP24 Pnma	GGA	<i>Err.</i>	9.055	6.774	11.611		
					0.9%	2.8%	0.2%		
			<i>Ba₁(4c)</i>		0.01406	0.25000	0.69210		
			<i>Ba₂(4c)</i>		0.84281	0.25000	.09389		
			<i>Si₁(4c)</i>		0.41538	0.25000	0.09064		
	<i>Si₂(4c)</i>	0.19815	0.25000	0.96604					
	<i>Si₃(8d)</i>	0.19437	0.07216	.14560					
		LDA	<i>Err.</i>	8.784	6.608	11.304			
				-2.1%	-2.1%	-2.4%			
		<i>Ba₁(4c)</i>		0.01680	0.25000	.68992			
		<i>Ba₂(4c)</i>		0.83821	0.25000	.09404			
		<i>Si₁(4c)</i>		0.41606	0.25000	0.09278			
		<i>Si₂(4c)</i>	0.19447	0.25000	0.96438				
		<i>Si₃(8d)</i>	0.19007	0.06986	.14672				
N°	62		Quantumespresso		8.950	6.701	11.470		
			Exp						
			<i>Ba₁(4c)</i>	0.1610	0.25000	0.0950	8.934 ^a	6.730 ^a	11.540 ^a
			<i>Ba₂(4c)</i>	0.4860	0.25000	0.8060	8.920 ^b	6.750 ^b	11.570 ^b
			<i>Si₁(8d)</i>	0.3100	0.07800	0.3530	9.077 ^j	6.786 ^j	11.644 ^j
			<i>Si₂(4c)</i>	0.0760	0.25000	0.4090			
			<i>Si₃(4c)</i>	0.2950	0.25000	0.5310			
Ba	<i>Prototype</i> <i>Sym.pearson</i> <i>Groupe d'espace</i>	Cu cI2 Im3m	GGA	<i>Err.</i>	5.032				
					2.9%				
					LDA	4.779			
						-2.3%			
					Quantumespresso	5.061			
N°	229		Exp		5.023 ^g	4.758 ^b			
Si	<i>Prototype</i> <i>Sym.pearson</i> <i>Groupe d'espace</i>	C cF8 Fd3m	GGA	<i>Err.</i>	5.4702				
					1.2%				
					LDA	5.400			
						-0.1%			
					Quantumespresso	5.469			
N°	227		Exp		5.431 ^g	5.381 ^b			

^c Ref. [50], ^g Ref. [57], ^b Ref. [52], ^a Ref. [53],

^d Ref. [58], ^e Ref. [59], ^f Ref. [60], ^h Ref. [61],

ⁱ Ref. [62], ^j Ref. [63], ^k Ref. [64], ^l Ref. [65].

Tableau 7 : Enthalpies de formation calculées des composés définis du système Ba-Si

Composé	ΔH_f (kJ/mole)	Méthode
<i>Ba₂Si</i>	-29.07901	GGA
	-33.21445	LDA
<i>Ba₅Si₃</i>	-31.11988	GGA
	-35.56451	LDA
<i>BaSi</i>	-39.76809	GGA
	-45.74635	LDA
<i>Ba₃Si₄</i>	-38.49112	GGA
	-41.99709	LDA
<i>BaSi₂</i>	-34.09522	GGA
	-35.82094	LDA

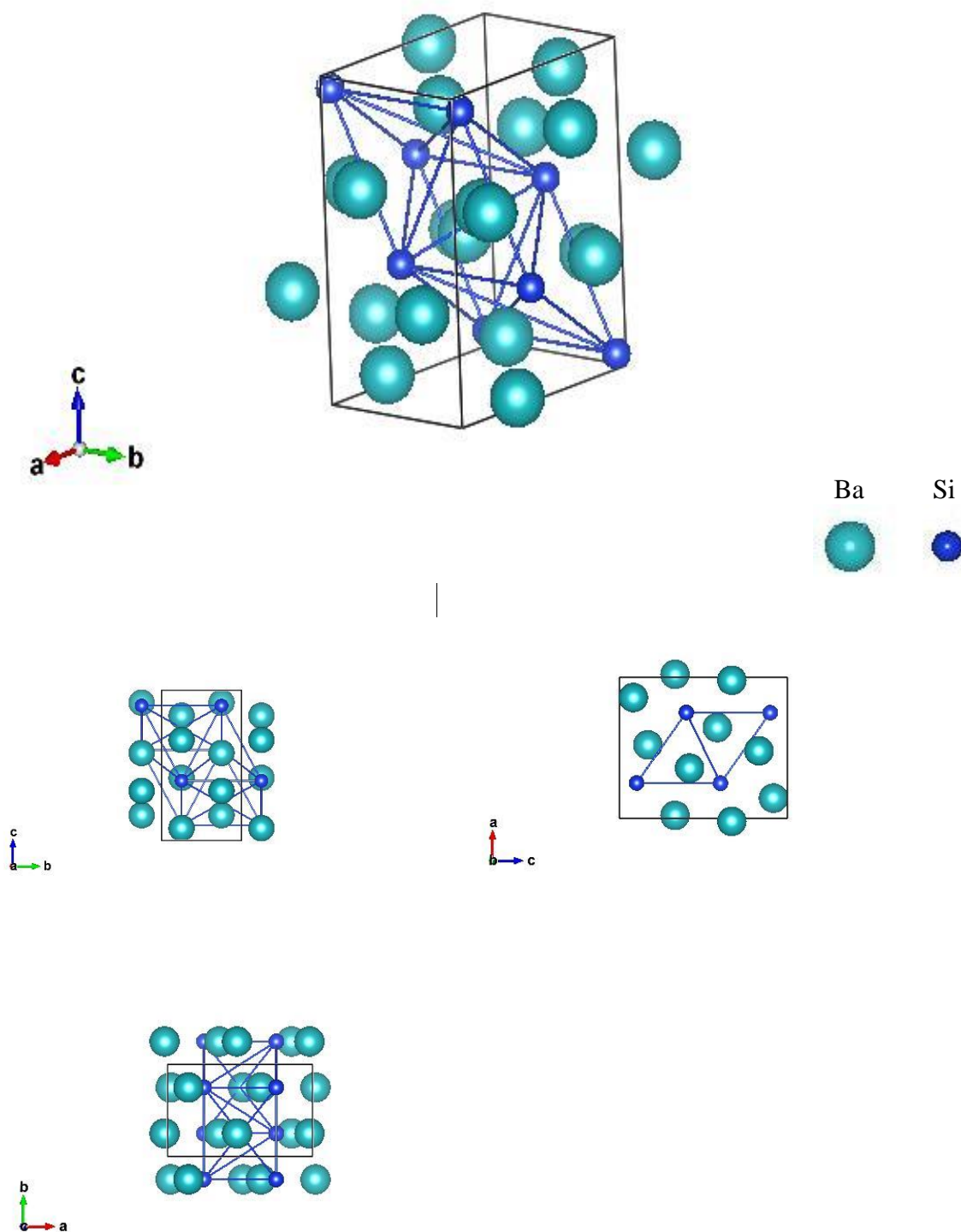


Figure 10 : Représentation de la maille primitive du composé Ba_2Si , ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c

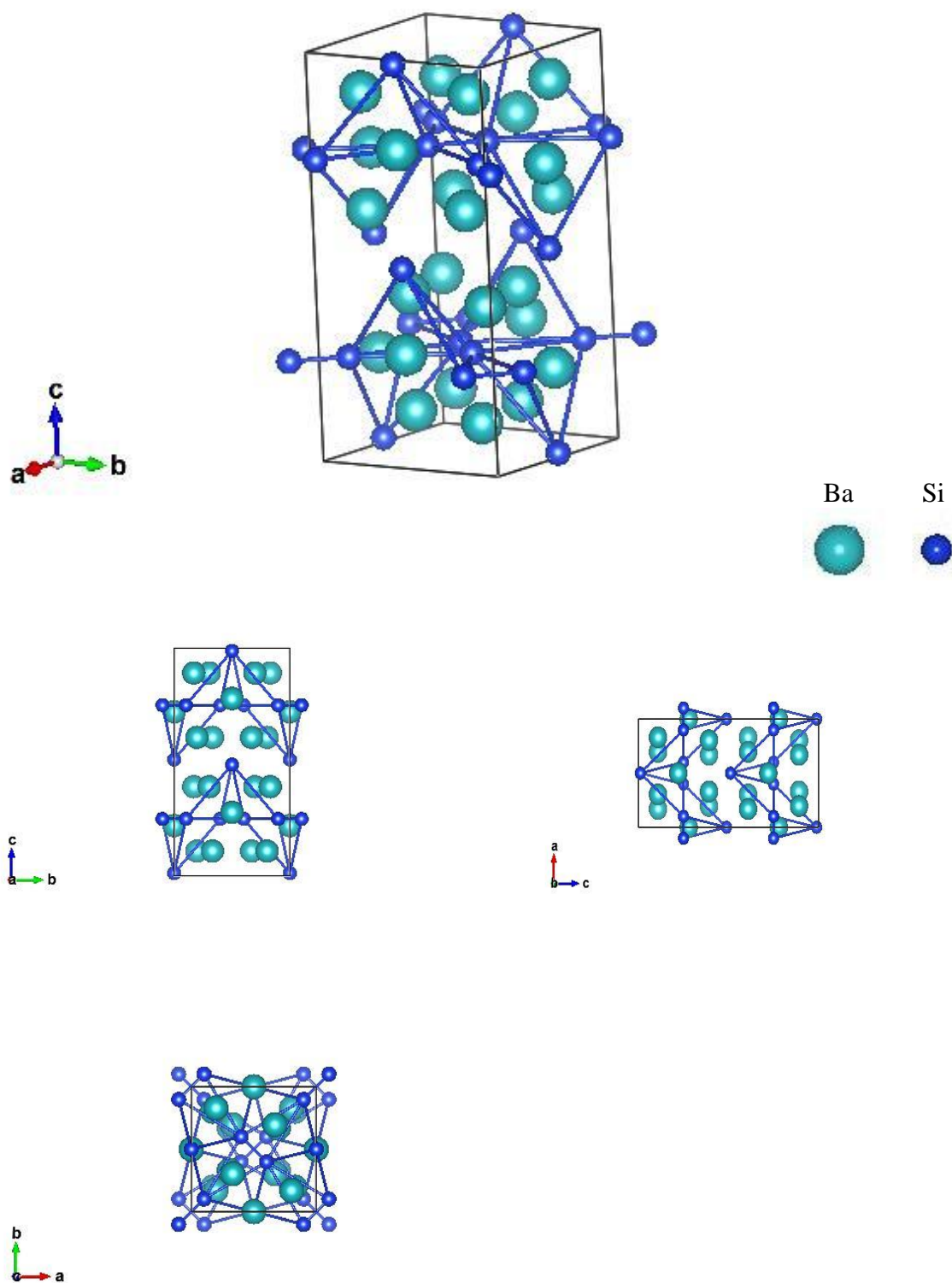


Figure 11 : Représentation de la maille primitive du composé Ba_5Si_3 , ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c

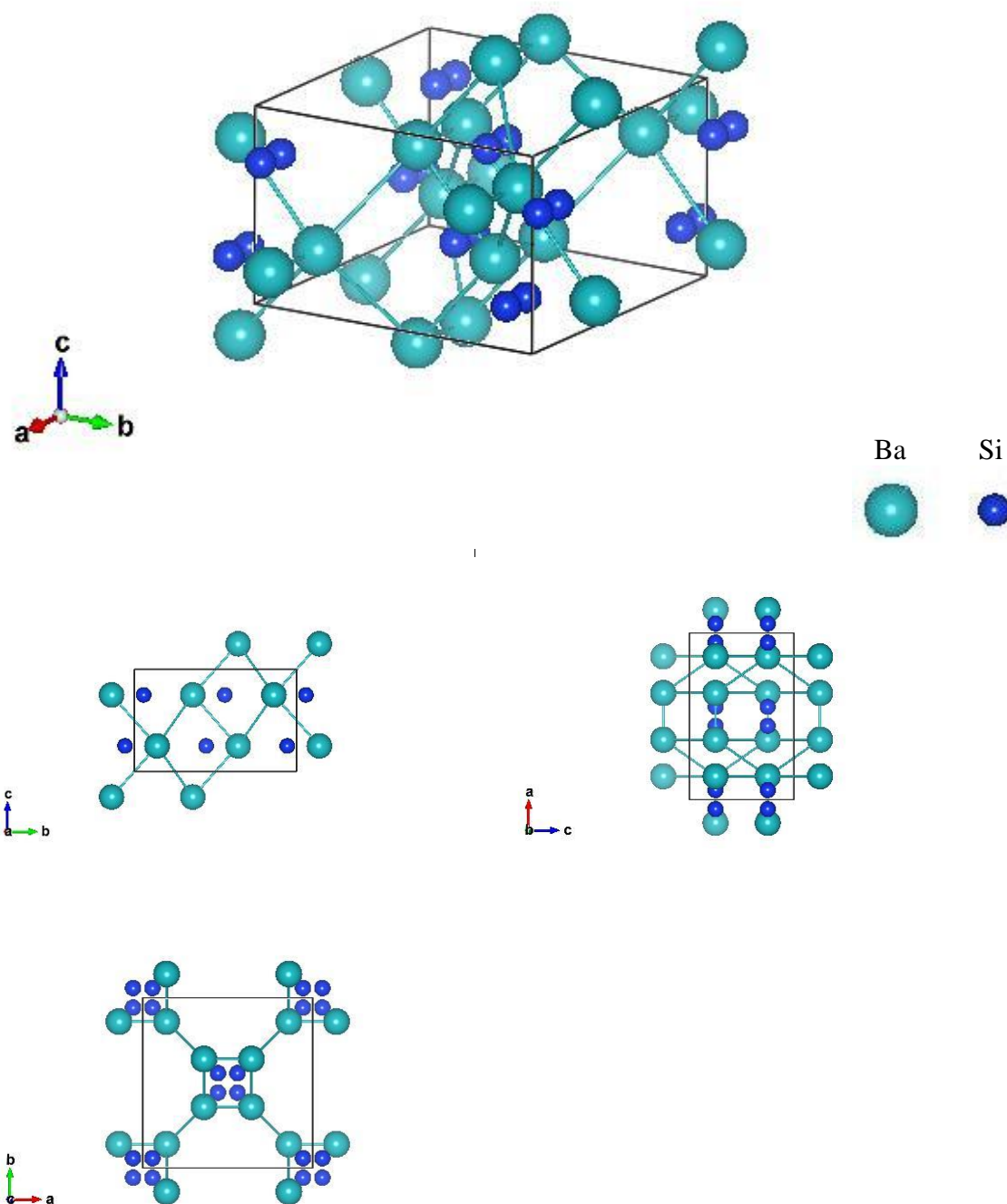


Figure 12 : Représentation de la maille primitive du composé $BaSi$, ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c

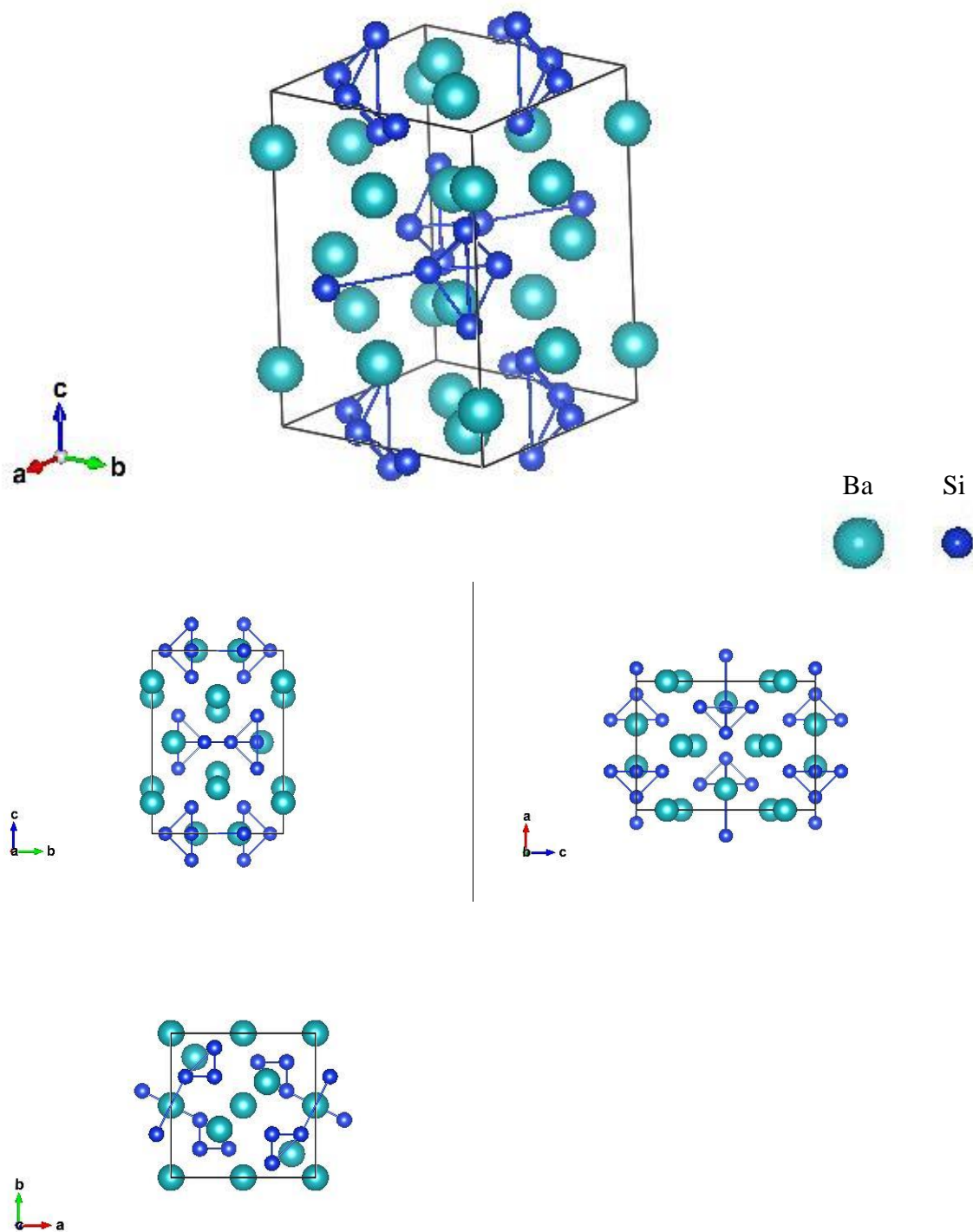


Figure 13 : Représentation de la maille primitive du composé Ba_3Si_4 , ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c

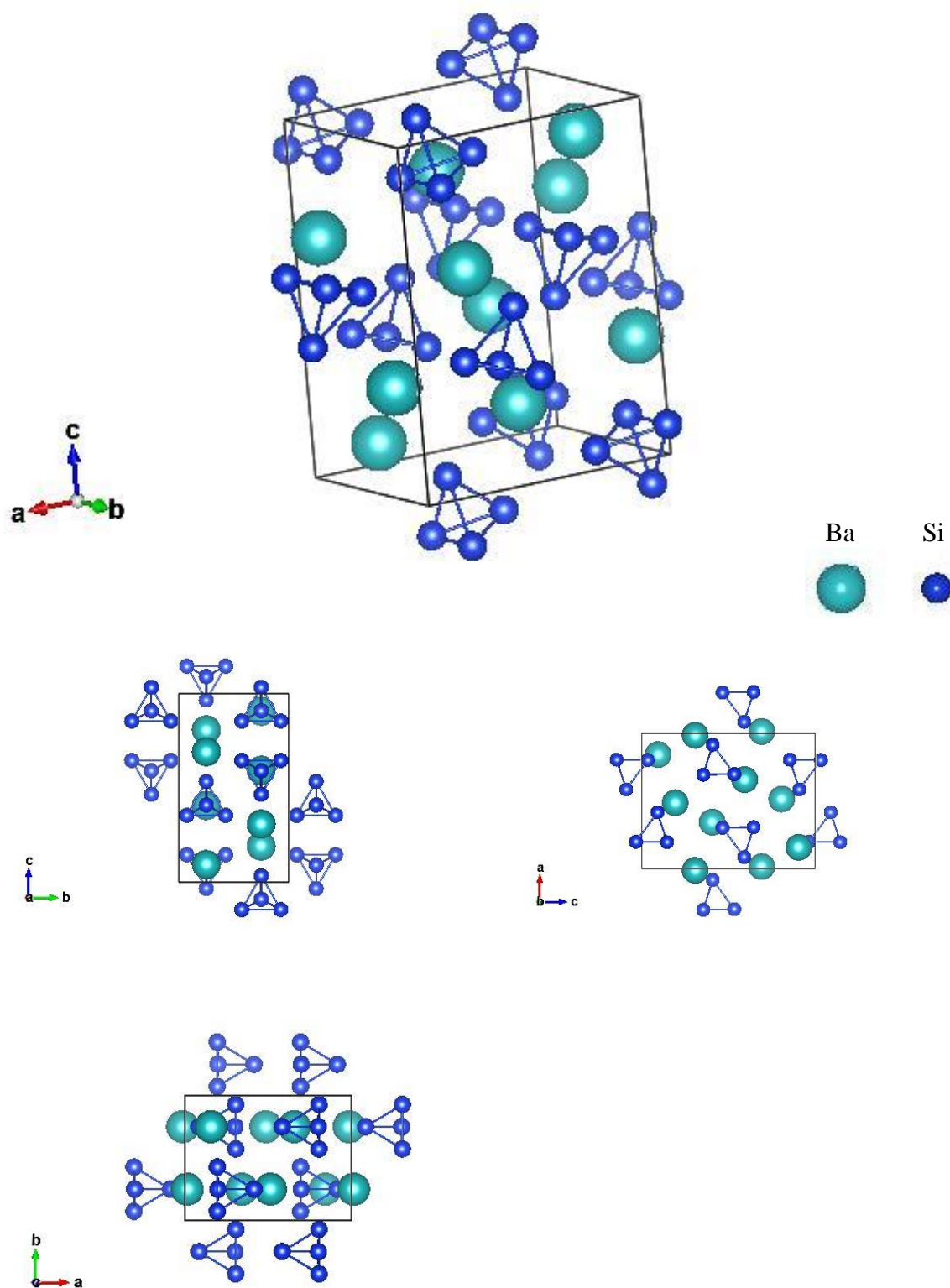


Figure 14 : Représentation de la maille primitive du composé $BaSi_2$, ainsi que la représentation selon les trois axes a. b. c

Études des polymorphes du composé $BaSi_2$

4. Étude des polymorphes du composé $BaSi_2$

1.1 Introduction.....	72
1.2 Détails du calcul.....	74
1.2.1 Calculs <i>ab-initio</i>	74
1.2.2 Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}	75
1.2.3 Résultats et discussion.....	78
1.3 Conclusion.....	86

3.1 Introduction

Nous présentons dans cette partie une étude de la stabilité structurale du composé $BaSi_2$ sous l'effet de la pression. Cette étude est basée sur les calculs *ab-initio* en utilisant les mêmes critères de la section précédente c.-à-d. la méthode PAW implémentée dans le code ABINIT et en utilisant l'approximation GGA. Les équations d'état de trois polymorphes connus du $BaSi_2$ et les quatre structures candidates sont calculées avec leurs paramètres structuraux et leurs enthalpies de formation. Un nouveau polymorphe non encore publié expérimentalement, s'avère plus stable que toutes les autres structures à haute pression et 0 K. Il correspond au type $MgZn_2$ (h) une structure hexagonale avec le symbole de Pearson $hp12$ (space group: $P63/mmc$). Les coefficients de rigidités B_{ij} ainsi que les propriétés élastiques comprenant le bulk modulus B_0 et ses première et seconde dérivées (B', B''), le module de Yong (E) et le coefficient de Poisson (ν) sont calculés en utilisant la méthode de contraintes-déformation.

$BaSi_2$ a trois polymorphes: le premier est l'orthorhombique $oP24$ ($BaSi_2$ -type structure, space group: $Pnma$) qui est la structure la plus stable aux conditions ambiantes de température et de pression [66], [67]. On obtient les deux autres polymorphes en augmentant la pression ainsi que la température. Tout d'abord, on obtient la structure cubique $cP12$ ($SrSi_2$ -type, space group: $P4_132$) en soumettant la structure orthorhombique à une température comprise entre 873K et 1073K et une pression de 4GPa [67] [68] [69]; on obtient le second polymorphe $hP3$ ($EuGe_2$ -type, space group: $P-3m1$) [70] en soumettant la structure orthorhombique cette fois-ci à une

température de 1273K et une même pression de 4GPa [71]. Les deux dernières structures sont métastables sous les conditions ambiantes de température et de pression. En ce qui concerne les propriétés électroniques de ces structures, la structure orthorhombique et cubique sont semi-conductrices, alors que la trigonale est métallique et manifeste un comportement supraconducteur à une température de 6.8K [72], [73].

Dans la présente investigation, nous sommes particulièrement intéressés par le travail d'Imai *et al.* [74] dans lequel ils ont découvert l'existence d'une nouvelle phase qu'ils ont nommée $BaSi_2$ -IV, qui apparaît à de hautes pressions mais surtout à des températures élevées (supérieures à 1 473 K). Cependant, la structure de cette phase demeure toujours inconnue. L'apparition d'une phase amorphe à haute pression est à noter selon les travaux de Mizuno *et al* [75]. Ces auteurs ont réalisé l'étude de diffraction des rayons X à haute pression de la structure $BaSi_2$ pour confirmer la transformation de phases à haute pression jusqu'à 60 GPa et à la température ambiante, ils ont découvert l'apparition de l'amorphisme induit par la pression au-delà de 10 GPa. D'autres recherches ont été réalisées par Nishii *et al.* [76], où ils ont effectué des expériences précises de diffusion des rayons X pour étudier la structure de la phase amorphe en analysant la distance de liaison moyennant la fonction de distribution par paire sous une pression allant jusqu'à 45 GPa.

Afin d'avoir une idée plus précise sur cette phase, nous avons utilisé les calculs ab-initio pour étudier la stabilité de plusieurs structures candidates qui se sont révélées intéressantes dans une étude similaire sur $CaSi_2$ [77]. De nombreux composés AX_2 se cristallisent sous les structures des phases de Laves et spécialement l'hexagonale C14 (MgZn₂-type, groupe d'espace : $P6_3 / mmc$), l'hexagonale C36 (MgNi₂-type, groupe d'espace : $P6_3 / mmc$) et la cubique C15 (MgCu₂-type, groupe d'espace : $Fd\bar{3}m$) et cela en fonction de la relation entre le rayon atomique des éléments constituants [78], [79]. Les structures de ces phases de Laves sont présentées sur la figure 15. Nous nous sommes intéressés à la structure KHg_2 qui a pour Pearson symbole $oI12$ (groupe d'espace : $Imma$) et les trois principales phases de Laves : la structure cubique de $MgCu_2$ de Pearson symbole CF24, l'hexagonale structure $hP24$ de $MgNi_2$ -type et l'autre structure hexagonale $hP12$ de $MgZn_2$ -type. Nos résultats ont montré que le dernier est dans une nouvelle phase stable à haute pression.

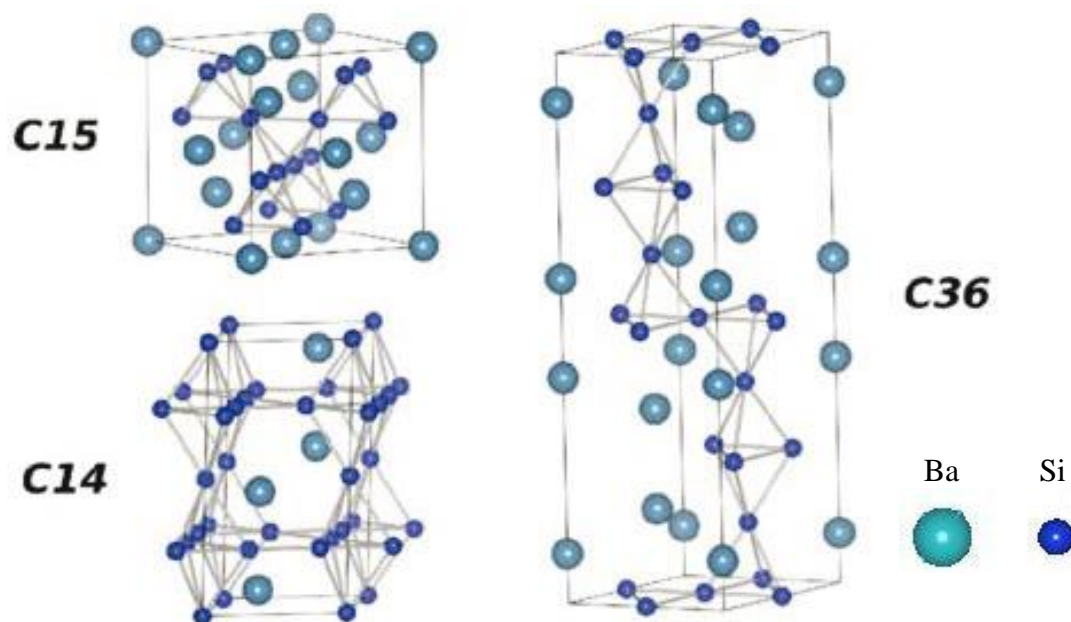


Figure 15: représentations schématique des structures de Laves C15, C14 et C36.

3.2 Détails du calcul

3.2.1 Calculs ab-initio

Les calculs sont réalisés avec les données atomiques présentées dans le chapitre précédent et avec les mêmes paramètres qui régissent les calculs du code ABINIT. Cependant, on ne va étudier que le cas de l'approximation GGA E_{cut} qui est fixée à la valeur de 440 eV permettant d'obtenir des différences d'énergie convergées à 1 meV (0.1 kJ/mol). Les structures sont optimisées en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et les paramètres de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum est traduit par une structure dans laquelle les composantes du tenseur de contraintes de la maille et les forces agissant sur les atomes sont nulles. Il est alors possible de réaliser un processus de minimisation automatisé basé sur les contraintes et les forces en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans ABINIT, nous avons utilisé celui de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [56]. Du point de vue numérique, nous avons considéré que les forces sont nulles lorsqu'on descend sous le seuil de $0.01 \text{ eV/\text{Å}}^{11}$ alors que les contraintes sont minimisées avec un seuil de 0.05 GPa^{12} .

¹¹ Correspondant à $1.94 \times 10^{-4} \text{ Ha/u.a.}$

¹² correspondant à $1.94 \times 10^{-6} \text{ Ha/(u.a.)}^3$.

3.2.2 Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}

En évaluant le comportement d'un solide soumis à une déformation de faible amplitude tout en restant dans le domaine élastique et linéaire, en appliquant une contrainte sur celui-ci, il subit une déformation et en relâchant la contrainte le solide reprend sa forme d'origine. Alors que la linéarité provient du fait que l'on est en faible déformation, on peut donc faire une approximation linéaire de la loi réelle (développement limité au premier ordre). Il s'agit en fait d'approcher le potentiel interatomique par une parabole. Dans le cas d'une pièce de forme complexe, la loi de déformation globale n'a aucune raison d'être linéaire, mais par contre, chaque élément infinitésimal de matière se déforme de manière linéaire. La loi qui considère les propriétés élastiques d'un cristal décrite ci-dessus n'a d'autre que la loi de Hooke, qui établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte dans un solide élastique. Dans le cas tridimensionnel du solide, les contraintes (σ) et les déformations (e) s'expriment par des tenseurs d'ordre deux. La proportionnalité linéaire s'écrit alors $e_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$, ($i, j, k, l = 1, 2, 3$), les S_{ijkl} sont les coefficients d'élasticité qui forment un tenseur d'ordre quatre. Cette relation est inversible et prend la forme $\sigma_{ij} = C_{ijkl}e_{kl}$, les C_{ijkl} étant les coefficients de rigidité. Une notation matricielle permet de simplifier les notations et la loi de Hooke s'écrit alors $\sigma_i = C_{ij}e_j$ ($i, j = 1, 2, \dots, 6$). Des considérations de symétrie, dont certaines dépendent du réseau de bravais de la structure cristalline, permettent de réduire le nombre des coefficients C_{ij} indépendants. Ainsi, dans le cas particulier du réseau hexagonal, on reste avec cinq coefficients indépendants et on a [80]

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} \quad (81)$$

C'est cette équation qui sera utilisée par la suite dans ce chapitre car toutes les structures pour lesquelles on a calculé les coefficients de rigidité, ont un réseau de bravais hexagonal ou rhomboédrique qui a aussi été traité dans les axes hexagonaux.

Ce qui nous intéresse en premier lieu dans le calcul des C_{ij} est le fait que, une fois évaluées, les C_{ij} d'un matériau permettent de juger sa stabilité mécanique. Ainsi, un solide déformé élastiquement, tout en restant dans le régime linéaire, contient une certaine énergie élastique

qu'il est possible d'exprimer comme une densité d'énergie élastique par maille avec la forme suivante [81] :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (82)$$

Les coefficients \tilde{C}_{ij} sont reliés aux C_{ij} par :

$$C_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{ij} + \tilde{C}_{ji}) \quad (83)$$

Cette forme quadratique de l'énergie, donnée par l'équation (82), doit être toujours positive pour que le cristal reste stable. Si on élimine les contraintes qui causent la déformation le cristal revient à l'équilibre en perdant l'énergie de la déformation élastique. Dans le cas contraire, Si la déformation produit une énergie négative cela provoque une diminution de l'énergie totale, ce qui signifie que la structure cristalline était dans un équilibre instable. De cette condition, que doit vérifier l'énergie élastique, il est possible de démontrer que les coefficients de rigidité doivent satisfaire un ensemble de conditions nécessaires pour la stabilité du cristal. Ainsi, pour un réseau de bravais hexagonal qui a cinq coefficients indépendants, les conditions sont les suivantes [80]:

$$\begin{aligned} C_{11} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \\ C_{11} - C_{12} &> 0 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 &> 0 \end{aligned} \quad (84)$$

Pour calculer les C_{ij} nous avons adopté la méthode contrainte-déformation (stress-strain method). Dans cette méthode, après une déformation linéaire de la maille optimisée, on laisse les atomes évoluer¹³ vers leurs positions d'équilibre en annulant les forces. Ensuite, on calcule les contraintes qui sont le résultat de la déformation. C'est alors que l'équation (81) nous donne un système d'équations linéaires dont la solution² nous permet d'obtenir les inconnus qui sont les coefficients C_{ij} . Cependant, il faut noter que la maille non-déformée, dont les paramètres sont le résultat d'une optimisation numérique, peut présenter des contraintes résiduelles même s'ils sont inférieurs au seuil imposé lors de l'optimisation (dans notre cas c'est 0.016 GPa). Ces

¹³ Comme dans l'optimisation d'une maille non-déformée, on laisse bouger uniquement les atomes qui ne sont pas fixés par les symétries du cristal. On note alors que, pour certaines déformations, la symétrie du cristal est réduite comparé au cristal non-déformé et on doit travailler avec un nouveau groupe d'espace de moindre symétrie. On essaye alors d'imposer des déformations qui gardent le plus possible de symétries

contraintes résiduelles $\sigma_i^{(0)}$ sont le résultat d'un tenseur de déformations résiduelles dont les composants indépendants $e_i^{(0)}$ sont inconnus. Si on applique les déformations e_i qui engendrent les contraintes σ_i pour calculer les C_{ij} , ces déformations s'ajoutent aux déformations résiduelles. La linéarité de la loi de Hooke nous permet alors d'écrire :

$$\sigma_i^{(1)} = \sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij}(e_j + e_j^{(0)}) \quad (85)$$

Si on applique un autre tenseur de déformation avec un signe contraire au premier on obtient :

$$\sigma_i^{(2)} = -\sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij}(-e_j + e_j^{(0)}) \quad (86)$$

La soustraction de l'équation (86) de l'équation (85) nous permet d'éliminer les déformations résiduelles $\sigma_i^{(0)}$ pour finir avec :

$$\frac{\sigma_i^{(1)} - \sigma_i^{(2)}}{2} = C_{ij}e_j \quad (87)$$

$\sigma_i^{(1)}$ et $\sigma_i^{(2)}$ sont les contraintes calculées en appliquant un tenseur de déformation et le tenseur de signe contraire respectivement. Notons enfin, que cette méthode s'applique parfaitement même si la maille n'est pas complètement optimisée en ayant des contraintes supérieures au seuil accepté. La seule condition est qu'on doit toujours rester dans le régime linéaire dans lequel la loi de Hooke est valide.

Les vecteurs a'_i définissant le réseau de bravais de la maille déformée sont reliés à ceux de la maille non-déformée a_i par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & 1 + e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & 1 + e_3 \end{pmatrix} \quad (88)$$

Dans le cas d'une structure hexagonale on obtient :

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & -\frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & 1 + e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & 1 + e_3 \end{pmatrix} \quad (89)$$

a et c sont les paramètres de la maille hexagonale ; e_1, e_2, \dots, e_6 sont les six composants indépendants du tenseur symétrique de déformation. Pour déterminer les cinq coefficients indépendants, on a utilisé quatre tenseurs de déformation différents qui sont décrits dans le Tableau 8. Les composants du tenseur sont exprimés sous forme paramétrique avec le paramètre δ prenant les valeurs ± 0.003 .

Tableau 8: Les déformations utilisées pour calculer les coefficients de rigidité C_{ij} avec $\delta = \pm 0.003$.

<i>composants du tenseur de déformation</i> (non-spécifié $e_i = 0$)	<i>combinaisons déterminées</i>
$e_1 = e_2 = \delta$	$C_{11} + C_{12}$ C_{13}
$e_1 = -e_2 = \frac{\delta}{2}, e_6 = \sqrt{3} \delta$	$C_{11} - C_{12}$
$e_3 = \delta$	C_{33} C_{13}
$e_5 = \delta$	C_{44}

3.2.3 Résultats et Discussion

Nous avons commencé la présente investigation en calculant les paramètres de maille et le bulk modulus à l'état d'équilibre des éléments purs Ba et Si puis $BaSi_2$. Afin de vérifier la fiabilité de l'ensemble de nos données atomiques générées, nous les avons comparés avec les résultats expérimentaux ainsi avec d'autres valeurs théoriques. Les résultats sont représentés dans le Tableau 9 sur le quel, on constate que nos résultats sont en très bon accord avec l'expérimentale et les autres données de la littérature [82], [83]. Ainsi, nous pouvons compter sur nos données atomiques générées avec le code ATOMPAW dans ce qui suit pour le présent travail.

Nous avons calculé les équations d'état des trois structures connues du composé $BaSi_2$: l'orthorhombique oP24, la structure cubique cP12 et finalement la trigonal hP3. Les équations d'états $E(V)$ à 0 K sont obtenues en imposant des déformations par pas successifs pour atteindre une déformation maximale de l'ordre de $\pm 10\%$, et parfois plus, du volume à l'équilibre. Dans la plupart des cas, cet intervalle est subdivisé de sorte à obtenir quinze points, des fois on rajoute

d'autres pour en arriver jusqu'à 30 points surtout dans le domaine de la compression. Pour chaque point, les deux degrés de liberté interne et externe de la structure sont complètement relaxés à volume constant. L'ensemble des points ainsi obtenus sont alors "fittés" à une forme analytique correspondant à l'équation d'état de Birch-Murnaghan au quatrième ordre en utilisant l'utilitaire EOS implémenté dans le code ELK [84].

Nous avons effectué les mêmes calculs pour les trois principales phases de Laves $cF24$, $hP24$ et $hP12$ avec les structures $oI12$ de type- KHg_2 .

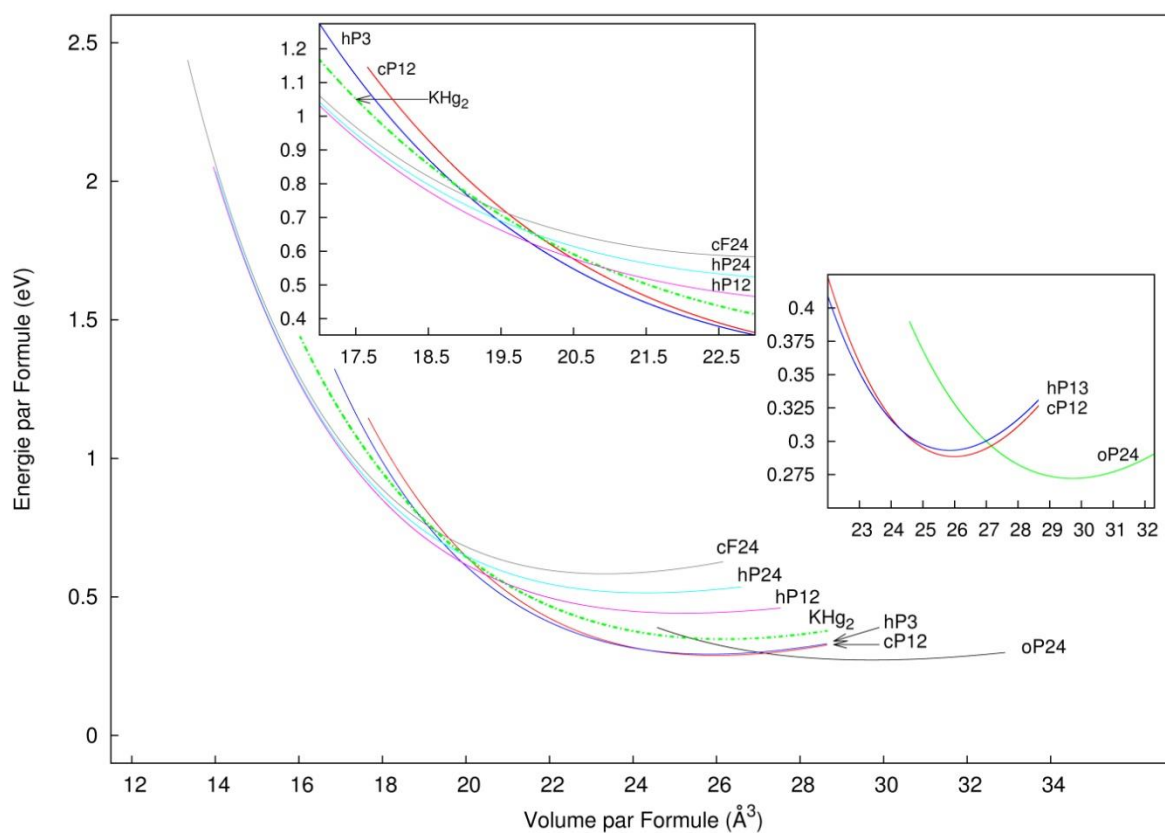


Figure 16: les équations d'états représentant l'énergie en fonction du volume des polymorphes connus de la phase $BaSi_2$ ainsi que les phases suspectes utilisant la fonctionnelle GGA.

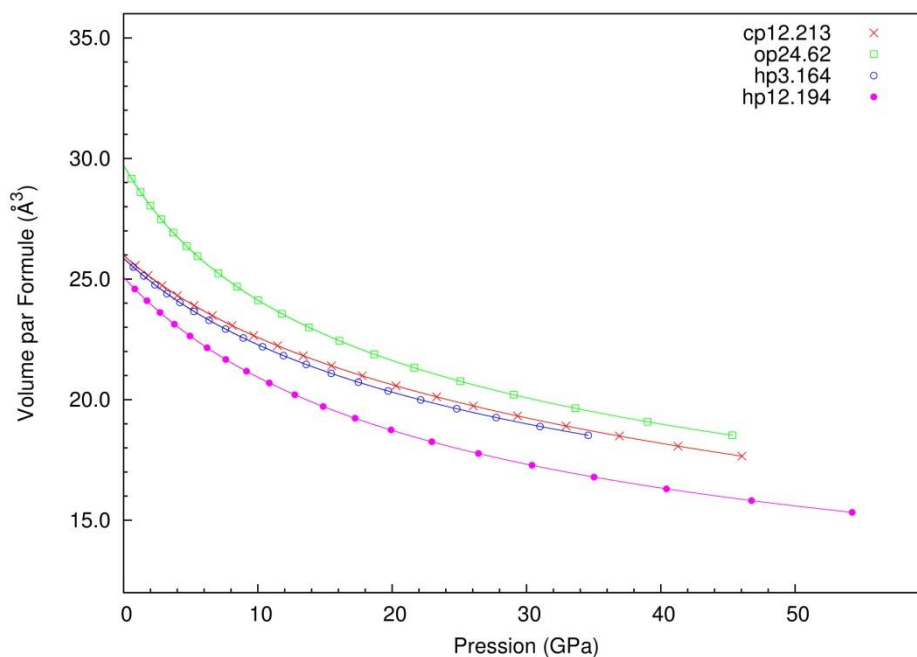


Figure17: Le volume en fonction de la pression du composé BaSi₂ avec les phases suspectes.

Les équations d'états de ces polymorphes obtenus sont représentées dans la figure16 et la Figure17. Nos résultats concernant le volume V_0 d'équilibre et le module de compressibilité (bulk modulus) B_0 ainsi que sa première et seconde dérivée sont représentés dans le tableau 9 et le tableau 10 accompagnés des résultats de Kitano *et al.* [85] à titre de comparaison.

Tableau 10: Le volume d'équilibre ($V_0, \text{Å}^3/\text{atom}$) et le module de compressibilité (bulk modulus) (B_0, GPa) ainsi que sa première et seconde dérivés (B'_0, GPa), (B''_0, GPa^{-1}) calculés pour les polymorphes du Ba Si₂.

Structure	CASTEP		ABINIT code (Notre calcul)				
	code ^a						
	<i>oP24</i>	<i>oP24</i>	<i>cP12</i>	<i>hP3</i>	<i>hP12</i>	<i>hP24</i>	<i>cF24</i>
V_0	26.852	29.670	25.889	25.884	25.040	24.227	23.305
B_0	53	49.1	52.4	49.1	41.3	41.4	49.5
B'_0	3.7	4.065	4.425	3.954	2.963	4.088	4.614
$B''_0 \cdot 10^{-3}$	-	-0.158	-0.313	-0.159	-0.201	-0.154	-0.513

^a Ref [85]

Nos résultats sont acceptables en comparaison avec ceux de Kitano *et al.* [85]. En effet, en prenant compte des tendances habituelles de la LDA et de la GGA qui sont bien évidentes dans ces deux études, Kitano *et al.* ont utilisés la LDA qui surestime l'énergie de liaison induisant une grande énergie de cohésion et écourte les paramètres de maille. Cependant pour corriger le comportement de la LDA, dans notre investigation on a utilisé la GGA où on remarques la sous-estimation de l'énergie de liaison qui induit de larges paramètre de maille qui sont proches des valeurs expérimentales.

A pression nule, parmi tout les polymorphes étudiés du composé $BaSi_2$, la phase orthorombique $oP24$ est correctement prédite à être l'état fondamental de la structure comme c'est indiqué sur la Figure16, suivie par la transition de phase vers la structure cubique $cP12$, avec une différence d'énergie de l'ordre de 0.616 eV/atom, et finalement, on a la transition vers la phase trigonale $hP3$ avec une différence d'énergie de 0.158 eV/atome.

Au debut de notre travail, on suspectait la phase $oI12$ a être le bon candidat pour prédire la nouvelle phase à haute pression selon les travaux de Boudarba [86], mais il s'est avéré que les structures de Laves étai plus apropiées pour être inspectées pour la nouvelle phase à haute pression. D'après la Figure16, les équations d'états des structures de Laves et leur volumes d'équilibre à préssion nule sont très proches les uns des autres. Comme prévu, leurs structures compactes donnent les volumes d'équilibre les plus petits en les comparant par rapport aux autres phases. La premiere structure de Laves qui s'est avérée la plus stable est $hP12$ suivi de la phase $hP24$ avec un écart dénergie de 15 meV/atom et finalment de la dernière phase $cF24$ avec une différence d'énergie de 5 meV/atom. Ainsi, à partir de la disposition relative des trois dernières courbes (structures Laves), il est très important de noter que l'effet de la température est essentielle. Bien que la phase $hP12$ est l'état de base devant les structures de Laves, les autres polymorphes sont très proches énergiquement et on s'attend à ce que les propriétés vibratoires peuvent affecter decisivement la stabilité relative à température finie. Il serait également intéressant d'étudier les propriétés supraconductrices de ces hypothétiques phases de Laves.

Finalment, pour terminer avec ce chapitre on doit verifier la stabilité structurale de la phase suspecte. Cette stabilité est déterminée par calcul de l'énergie libre de Gibbs pour toutes les structure étudiées, ainsi la phase la plus stable sera celle qui aura le minimum d'énergie

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (90)$$

Où E, S, P et V sont l'énergie interne, l'entropie, la pression et le volume du système respectivement. Comme notre travail est réalisé dans le cadre d'une modélisation à température nulle, l'énergie libre de Gibbs s'écrit dans ce cas là égale à l'enthalpie :

$$H = E_{tot} + PV \quad (91)$$

Où

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (92)$$

Pour une pression donnée, la structure la plus stable est celle qui a l'enthalpie la plus basse et la pression de transition est calculée au point où les deux phases ont la même enthalpie [87], [88]. La stabilité relative des différents polymorphes de $BaSi_2$ peut être déduite à partir de la dépendance entre la pression et l'enthalpie comme démontré dans la Figure 17: la transition du $oP24 \rightarrow cP12$ se produit à 0.74 GPa suivi de la transition $cP12 \rightarrow hP3$ qui elle se produit à 3.73 GPa. . En ce qui concerne les valeurs expérimentales rapportées par Imai *et al.* [71], [73] les deux transitions se produisent à 4 GPa, mais à différentes températures (873 K et 1273 K respectivement). Pour argumenter cet écart avec nos résultats nous devons souligner le fait que nos calculs ont été effectués à 0 K, malheureusement, il n'y a pas d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature qui décrivent ces pressions de transitions pour effectuer une comparaison.

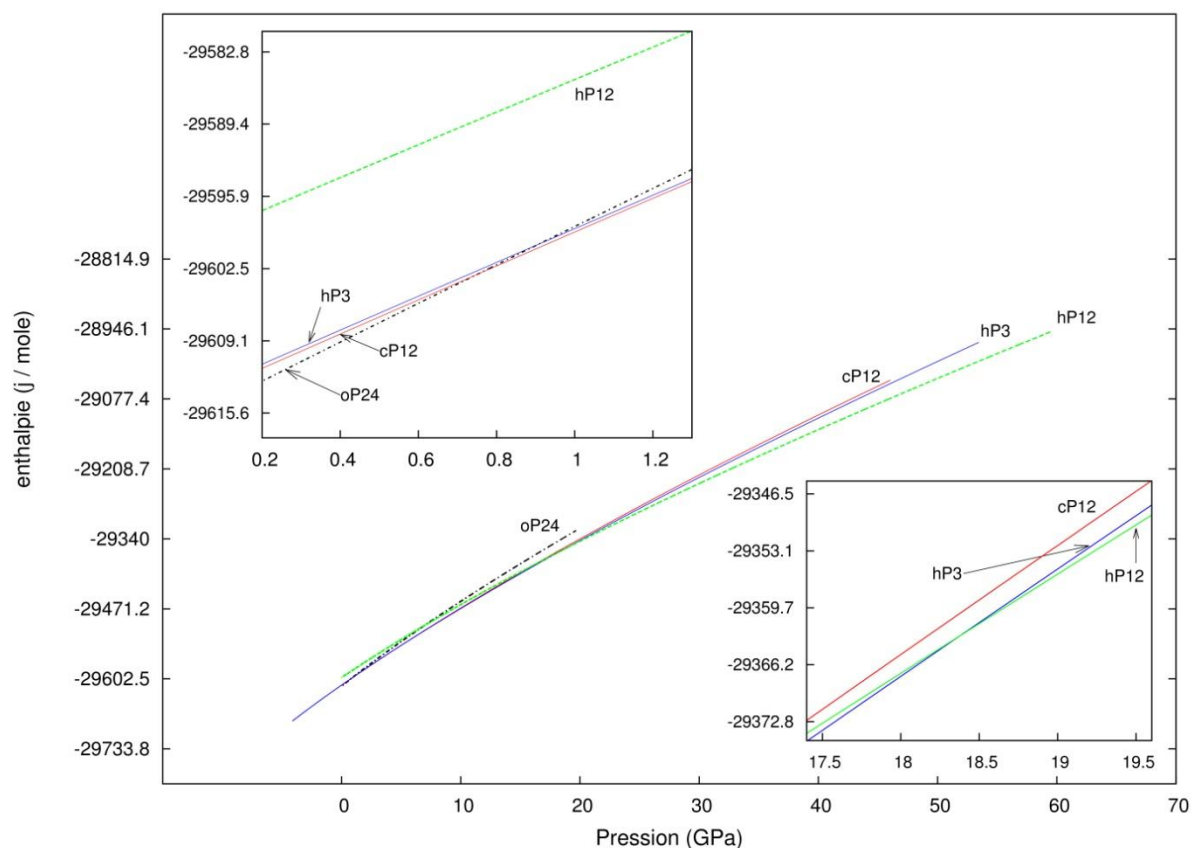


Figure 18: Représentation de l'enthalpie en fonction de la pression de la pression pour les polymorphes du $BaSi_2$

La seule comparaison qu'on a pu faire est celle avec les travaux de Nishii *et al.* [89], dans lesquels ils révèlent l'apparition de la phase amorphe pour une pression au delà de 13 GPa ainsi que la disparition des pics de Bragg de la phase cristalline à 15 GPa. Ce qui est en accord avec nos résultats. La Figure 18 montre que la construction de la tangente commune révèle la transition de phase prédite $oP24 \rightarrow hP12$ et se produit à une pression de 6.88 GPa. Une valeur inférieure au seuil de l'apparition de l'amorphisme, ce qui corrobore avec les résultats de Nishii *et al.* Surtout qu'il faut rappeler que nos calculs ont été effectués à 0K et que les effets de la température n'ont pas été pris en considération dans notre étude.

Afin de vérifier la stabilité mécanique du polymorphe $BaSi_2$ prédit à haute pression ($hP12$, type $MgZn_2$), on a calculé ces coefficients de rigidité (Tableau 11). Leurs valeurs obtenues ont satisfait toutes les conditions de stabilité pour la structure hexagonale donnée par la référence [80].

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \end{array} \right.$$

Tableau 11: Les coefficients d'élasticité calculés pour la structure *hP12* à la pression de transition (6.88 GPa), les résultats sont donnés en GPa.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
164.594	48.417	78.859	229.359	89.981

Par ailleurs, selon les constantes d'élasticités obtenues, on peut calculer le bulk modulus B_0 des phases hexagonales à la pression de transition désirée comme suit

$$B_0 = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (93)$$

En partant des constantes d'élasticité du monocristal, on peut estimer le module d'élasticité d'un poly-cristal selon l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [89], [90]. Cette dernière approximation représente les limites maximale et minimale du module d'élasticité d'un poly-cristal respectivement. L'approximation de Voigt se base sur la supposition des déformations uniformes et l'approximation de Reuss se base sur la supposition des contraintes uniformes à travers l'échantillon. Ces deux limites peuvent être obtenues à partir des constantes d'élasticités. Ainsi pour le système hexagonal on a les coefficients de Voigt :

$$B_V = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + \frac{1}{2} C_{33} + 2C_{13} \right) \quad (94)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (7C_{11} - 5C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44}) \quad (95)$$

Et les coefficients de Reuss sont comme suit :

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (96)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left(\frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}}{3B_V C_{44} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \right) \quad (97)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (98)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (99)$$

Où $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})$. L'indice V et R représente la dénomination Voigt et Reuss respectivement dans les équations précédentes.

De plus, à partir des constantes d'élasticité calculées auparavant, on peut déduire le coefficient de Poisson. En effet, un solide poly-cristallin dont les grains ne présentent pas d'orientations préférentielles et n'est donc pas texturé, peut être considéré statistiquement comme un solide isotrope. Dans un tel solide, on peut garder uniquement deux constantes d'élasticités linéairement indépendantes. On peut maintenir le module de compressibilité B et le module de cisaillement G. Le coefficient de Poisson (ν) ainsi que le module de Yong (E) sont alors obtenus de ces deux paramètres [91]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (100)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (101)$$

Les valeurs calculées de ces coefficients sont indiquées sur le Tableau 12. Malheureusement, on n'a pas trouvé des données expérimentales ou théoriques relatives à ces modules ($B_V, B_R, G_V, G_R, G, B, E, \nu$) afin de faire une comparaison.

Tableau 12: Les modules d'élasticités(en GPa) et le coefficient de Poisson du polymorphe $BaSi_2$ en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill.

B_0	B_V	G_V	B_R	G_R	B	G	E	G/B	ν
102.22	107.87	71.10	102.22	67.18	105.04	69.14	170.10	0.65	0.23

3.3 Conclusion

On a exploré dans ce chapitre la structure cristalline des polymorphes $BaSi_2$ à haute pression. Ceci en utilisant les calculs Ab-initio basés sur la méthode (PAW), dans le cadre de la DFT. Les coefficients d'élasticités B_{ij} ainsi que d'autre propriétés élastiques du cristal incluant le bulk modulus B_0 et sa première et seconde dérivée (B' , B''), le module de Yong (E) et finalement le coefficient de poisson (ν) sont calculés par la méthode de contraintes-déformation. On a montré que le système $BaSi_2$ a trois phases à haute pression. Nos résultats concernant la transition de phase $oP24 \rightarrow cp12 \rightarrow hP3$ sont en accord avec les données expérimentales dans cet ordre de transition. On a trouvé aussi que la nouvelle phase avec la structure $hP12$ prédite apparaisse à 6.88 GPa (on considère la transition $24 \rightarrow hP12$) en concordance avec le résultat expérimental de Nishii *et al.* [76]. Il ressort que cette dernière phase est la plus stable parmi les trois structures de Laves étudiées.

Effet de la température sur les polymorphes du composé $BaSi_2$

5. Effet de la température sur les polymorphes du composé $BaSi_2$

5.1 Introduction.....	87
5.2 Energie libre de Gibbs hors-équilibre.....	89
5.3 Energie libre vibrationnelle.....	90
5.3.1 Approximation harmonique.....	90
5.3.2 Le modèle de Debye.....	95
5.3.3 Approximation quasi-harmonique.....	96
5.3.4 Modèle de Debye-Gruneisen.....	97
5.4 Energie libre électronique.....	98
5.5 Etude de l'effet de la température sur les polymorphes du composé $BaSi_2$	100
5.5.1 Introduction.....	100
5.5.2 Calcul <i>ab-initio</i>	100
5.5.3 Model de Debye-Gruneisen.....	100
5.5.4 Energie libre électronique.....	101
5.6 Résultats et discussion.....	101

5.1 Introduction

Le point de départ pour inclure explicitement l'effet de la température et la pression dans le calcul est l'énergie libre de Gibbs $G = U + PV - TS$. L'effet de la pression sur la stabilité d'une phase se trouve explicitement dans le terme PV ; la minimisation de ce terme favorise les phases à faible volume. L'effet de la température est, par contre, plus compliqué car intimement lié à l'entropie du système à travers le terme $-TS$. Ainsi, l'entropie contrôle la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la variation de la température à pression constante à travers :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (102)$$

L'augmentation de la température d'un système, à pression constante, provoque la diminution de l'énergie libre de Gibbs avec un taux égal à $-S$. C'est alors les phases qui présentent une plus grande entropie qui minimisent le plus l'énergie libre de Gibbs en augmentant la température.

Du point de vu microscopique et statistique, l'entropie est une mesure du nombre de configurations que le système peut visiter. Une phase qui présente un plus grand nombre de configurations que le système peut visiter dans l'espace des phases aura plus de chance d'être visitée ce qui se traduit par une plus grande stabilité. Ainsi, dans le cas des vibrations, à 0 K les atomes ne bougent pas¹⁴, ce qui correspond à une certaine configuration. Quand les atomes commencent à bouger en augmentant la température, de nouvelles configurations deviennent possibles pour les atomes ce qui correspond à une augmentation de l'entropie. L'évaluation de l'entropie passe alors par le décompte des configurations possibles d'un système, la relation entre les deux étant :

$$S = k \ln W \quad (103)$$

Où k est la constante de Boltzman et W le nombre de configurations. Dans un solide, l'augmentation de l'entropie peut se manifester sous plusieurs formes. Parmi ces formes, on peut citer : les vibrations des atomes qui s'éloignent de leurs positions d'équilibre, les électrons qui passent d'un niveau électronique à un autre plus élevé ou changent de spin (dans une phase magnétique), l'occupation aléatoire des sites cristallographiques dans un alliage désordonné, l'introduction de défauts dans la structure. Toutes ces formes peuvent contribuer à l'entropie du système. Cependant, dans la pratique, certaines formes peuvent avoir un effet dominant comparé aux autres dans des conditions bien définies. En effet, à titre illustratif, considérant par exemple le cas de l'augmentation de la température d'un métal à volume constant. Le système gagne de l'énergie à un taux contrôlé par la capacité calorifique à volume constant C_V :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (104)$$

Cette énergie peut être utilisée pour augmenter l'énergie cinétique des ions qui commencent à vibrer autour de leur position d'équilibre, comme elle peut être utilisée pour faire passer des électrons au-delà du niveau de Fermi dans un métal. On trouve alors, à basse température, que la capacité calorifique est la somme d'un terme linéaire en T dû aux électrons, et un terme en

¹⁴ Pour la simplicité on ne considère pas les vibrations résiduelles à 0 K

T^3 du aux vibrations du réseau [92]. La domination du terme linéaire lorsque T tend vers zéro dénote la domination de la contribution électronique. La situation s'inverse complètement en augmentant la température et déjà à la température ambiante la contribution électronique devient négligeable. Cet exemple dénote l'importance d'identifier les excitations qui contribuent dans l'absorption de l'énergie. C'est alors ces excitations qu'il faut considérer dans l'évaluation de l'entropie du système. Dans notre cas, les composés qui nous intéressent ne sont pas magnétiques et ont une composition et une structure bien définies, on considère aussi qu'ils sont sans défauts. On doit donc tenir compte de l'entropie d'origine vibrationnelle et électronique dans les composés métalliques.

5.2 Energie libre de Gibbs hors-équilibre

L'énergie libre de Gibbs qui contrôle la stabilité d'une phase dépend de la température et de la pression $G(P, T)$. D'un autre coté, à une pression et température constantes, G dépend des différents paramètres qui décrivent la structure cristalline. Ces paramètres sont le volume de la maille, les paramètres de maille¹⁵ et les positions atomiques à l'intérieur de la maille. Pour décrire la maille, on peut garder le volume V et regrouper tous les autres paramètres sous forme d'un vecteur x . L'énergie libre de Gibbs hors-équilibre s'écrit alors $G^*(x, V; P, T)$ dont la minimisation par rapport à x et V , à pression et température constantes, nous donne la géométrie d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs d'équilibre [93] :

$$G(P, T) = \underbrace{\min}_{x, V} G^*(x, V; P, T) \quad (105)$$

En prenant en considération l'énergie libre électronique et vibrationnelle on peut écrire¹⁶ :

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + E_{vib}^*(x, V, T) + E_{el}^*(x, V, T) \quad (106)$$

Où E_{sta} est l'énergie statique qui est l'énergie totale donnée par le calcul ab-initio, E_{vib}^* et E_{el}^* sont les énergies libres vibrationnelle et électronique hors-équilibre. Pour éviter la difficulté de calculer $G^*(x, V; P, T)$ pour toutes les variables indépendantes (x, V) , la simplification d'usage est de restreindre l'évaluation de G^* uniquement pour l'ensemble des valeurs x_{opt} qui minimisent $E_{sta}(x, V)$ à chaque volume. On obtient :

¹⁵ Si la maille est définie avec n paramètres on doit garder uniquement $n - 1$ puisqu'on a choisi le volume comme paramètre indépendant.

¹⁶ L'additivité des énergies libres vibrationnelles et électroniques dénote le fait qu'on néglige l'interaction électron-phonon.

$$E_{sta}(x, V) = E_{sta}(x_{opt}(V), V) = \min_x E_{sta}(x, V) \quad (107)$$

$$E_{sta}(x, V) = E_{sta}(x_{opt}(V), V) + PV + E_{vib}^*(x_{opt}(V), V, T) + E_{el}^*(x_{opt}(V), V, T) \quad (108)$$

En pratique, cela revient à calculer l'équation d'état $E_{sta}(V)$ par pas successifs sur un intervalle de volume. Pour chaque volume, on minimise l'énergie totale en laissant évoluer les positions atomiques et en variant les paramètres de maille tout en gardant un volume constant. Cette procédure permet d'obtenir une maille avec une pression hydrostatique¹⁷. Il reste alors à minimiser $G^*(x_{opt}, V; P, T)$ par rapport au volume pour obtenir le volume d'équilibre pour lequel on a :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V} + P + \frac{\partial E_{vib}^*}{\partial V} + \frac{\partial E_{el}^*}{\partial V} = 0 \quad (109)$$

Le premier terme correspond à la pression statique $-P_{stat}$ obtenue directement de l'équation d'état. Le terme P correspond à la pression appliquée au système. Les deux derniers termes peuvent être assimilés à une pression thermique $-P_{th}$. L'équilibre est alors atteint lorsque la pression appliquée au système est balancée par la pression statique et la pression thermique :

$$P = P_{stat} + P_{th} \quad (110)$$

Généralement, la contribution électronique n'amène qu'une très faible contribution à la pression thermique qui est alors dominée par la contribution vibrationnelle.

5.3 Energie libre vibrationnelle

5.3.1 Approximation harmonique

Le traitement le plus simple des vibrations des atomes d'un cristal se fait dans l'approximation harmonique. Lorsque l'amplitude du mouvement vibratoire des atomes, par rapport à leurs positions d'équilibres dans le cristal, est suffisamment petite on peut considérer, en première approximation, que le mouvement est harmonique. Le développement en séries de Taylor de l'énergie totale au voisinage de l'équilibre nous donne une énergie potentielle avec la forme quadratique suivante ;

¹⁷Une pression hydrostatique est obtenue lorsque les trois contraintes axiales sont égales $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -P$, et les contraintes de cisaillement nulles $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha \\ m\beta}} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{m\beta}} S_{n\alpha} S_{m\beta} \quad (111)$$

$R_{n\alpha}$ est la composante α ($\alpha = x, y, z$) du vecteur position de l'atome i dans la maille, n . E est l'énergie totale qui dépend des positions de tous les atomes R_{ni} , $S_{n\alpha}$ est la composante α de l'écart de l'atome i se trouvant dans la maille n . Le premier terme du développement, qui est une constante, peut être annulé en le considérant comme le zéro des énergies. Le second terme contient les premières dérivées partielles de l'énergie par rapport aux positions atomiques qui sont nulles puisqu'on considère que les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre qui doit donc représenter un minimum de l'énergie. Le mouvement des ions sera décrit par l'équation suivante :

$$M_i \frac{d^2 S_{m\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\substack{n\alpha \\ m\beta}} F_{m\beta}^{n\alpha} S_{m\beta} \quad \text{avec} \quad F_{m\beta}^{n\alpha} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{m\beta}} \quad (112)$$

Les $F_{m\beta}^{n\alpha}$ définissent la matrice des constantes de forces car elle relie la force qui agit sur l'atome i dans la maille n aux déplacements des atomes j dans les mailles m . En faisant une transformation de variable $\sqrt{M_i} S_{m\alpha} = \tilde{u}_{n\alpha}$, on obtient :

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{n\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\substack{n\alpha \\ m\beta}} \tilde{D}_{m\beta}^{n\alpha} \tilde{u}_{n\alpha} \quad (113)$$

$$\tilde{D}_{m\beta}^{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} F_{m\beta}^{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{m\beta}} \quad (114)$$

La matrice $\tilde{D}_{m\beta}^{n\alpha}$ est dite matrice dynamique. Dans cette dernière équation (114), on peut voir que cette matrice dépend de la dérivée seconde de l'énergie. Cette seconde dérivée doit avoir la périodicité du cristal. Cela signifie qu'une translation des positions $R_{n\alpha}$ et $R_{m\beta}$ suivant le même vecteur R du réseau de Bravais ne doit pas changer l'élément de matrice $\tilde{D}_{m\beta}^{n\alpha}$ qui doit donc dépendre uniquement de la distance relative $R_n - R_m$. On peut donc réécrire (113) comme suit :

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{n\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\substack{n\alpha \\ m\beta}} \tilde{D}_{m\beta}^{n\alpha} (R_n - R_m) \tilde{u}_{n\alpha} \quad (115)$$

La périodicité du réseau de Bravais nous suggère d'essayer une solution de la forme d'ondes progressives :

$$\tilde{u}_{ni\alpha} = \tilde{u}_{i\alpha} e^{j(k.R_n - \omega t)} \quad (116)$$

En remplaçant dans (115) on obtient :

$$\omega^2 u_{i\alpha} = \sum_{j\beta} D_{i\alpha}(k) u_{j\beta} \quad (117)$$

$$D_{i\alpha}(k) = \sum_R \tilde{D}_{ni\alpha}(R) e^{-ik.R} = \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2}{\partial S_{ni\alpha}} e^{-ik.R_n} \quad (118)$$

Dans l'équation (118) la dérivée seconde de V est obtenue en dérivant (111) deux fois par rapport à $S_{ni\alpha}$ et $S_{0i\alpha}$ (en prenant l'atome $n = 0$ comme référence).

L'équation (117) est une équation aux valeurs propres et la matrice $D_{i\alpha}(k)$ est de dimension $3\nu * 3\nu$, ν étant le nombre d'atomes dans la maille primitive. La diagonalisation de cette matrice détermine les 3ν modes propres de vibration $\omega_k^{(l)}$ que le cristal peut avoir, « l » est un indice qui prend $3n$ valeurs. Pour chaque valeur du vecteur d'onde k , on a une équation aux valeurs propres dont la solution donne 3ν fréquences de vibrations. La variation continue de k produit alors 3ν branches de fréquences. Normalement, le paramètre k est continue, mais comme dans le cas des électrons, il est possible d'imposer les conditions aux limites périodiques aux déplacements des atomes pour provoquer une discrétisation des valeurs de k . Les mêmes arguments utilisés dans le cas des électrons peuvent aussi être évoqués pour restreindre le vecteur d'ondes à la première zone de Brillouin. Un cristal de N mailles primitives correspond alors à N vecteurs d'ondes k dans la zone de Brillouin ce qui donne un nombre total de $3\nu N$ modes propres. Le vecteur déplacement d'un atome i dans la maille R_n sera donné par :

$$S_{ni\alpha}^{(l)}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_{ki\alpha}^{(l)} e^{i(k.R_n - \omega_k^{(l)} t)} \quad (119)$$

Chaque mode propre de vibration représente un mouvement vibratoire collectif des atomes avec une certaine fréquence $\omega_k^{(l)}$ se propageant dans le cristal suivant un vecteur d'onde k en imposant aux atomes un mouvement suivant un vecteur de polarisation $u_{ki\alpha}^{(l)}$. Dans le cas le plus général, le déplacement d'un atome i sera une combinaison linéaire des modes propres du cristal :

$$S_{ni\alpha}^{(l)}(t) = \sum_{l,k} c_k^{(l)} \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_{ki\alpha}^{(l)} e^{i(k.R_n - \omega_k^{(l)}t)} \quad (120)$$

Une particularité importante des modes propres de vibrations est qu'ils sont découplés et indépendants. Cela permet de traiter les $3\nu N$ modes propres comme $3\nu N$ oscillateurs harmoniques indépendants qui, du point de vu de la mécanique quantique, doivent avoir des énergies quantifiées :

$$E_k^{(l)} = \left(n_k^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k^{(l)} \quad (121)$$

Il est alors possible d'utiliser une terminologie corpusculaire qui fait que chaque mode de vibration avec une énergie $\left(n_k^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k^{(l)}$ correspond à $n_k^{(l)}$ phonons avec une énergie $\hbar \omega_k^{(l)}$. Chaque niveau d'énergie aura une population de $n_k^{(l)}$ phonons. Contrairement aux niveaux électroniques, qui ne peuvent être occupés que par deux électrons, le nombre $n_k^{(l)}$ des phonons dans chaque niveau est illimité ce qui veut dire que les phonons sont des bosons. L'état vibratoire du système peut alors être parfaitement déterminé en spécifiant le nombre de chaque phonon dans le système.

La fonction de partition d'un seul oscillateur avec la fréquence ω_i est alors¹⁸ :

$$Z_i = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{si}}{kT}} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{(s+\frac{1}{2})\hbar\omega_i}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{s\hbar\omega_i}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}} \quad (122)$$

Ce qui nous donne la contribution de cet oscillateur à l'énergie libre :

$$F_i = -kT \ln Z_i = \frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}} \right) \quad (123)$$

En négligeant l'interaction phonon-phonon, l'énergie libre de tous les modes de vibration du cristal est simplement la somme des énergies libres de vibration de chaque oscillateur :

¹⁸ Le k dans les formules est la constante de Boltzmann à ne pas confondre avec le vecteur d'onde k .

$$F_{vib} = \sum_{i=1}^{3vN} F_i = -kT \ln Z_i = \frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{kT}} \right) \quad (124)$$

En négligeant l'interaction phonon-phonon, l'énergie libre de tous les modes de vibration du cristal est simplement la somme des énergies libres de vibration de chaque oscillateur :

$$F_{vib} = \sum_{i=1}^{3vN} F_i = \sum_{i=1}^{3vN} \frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{kT}} \right) \quad (125)$$

Il est possible de remplacer la somme précédente par une intégrale en définissant la densité d'états des phonons qui est une distribution des fréquences $g(\omega)$ de sorte à ce que le nombre de modes entre ω et $\omega + d\omega$ soit donné par $Ng(\omega) d\omega$. Comme le nombre total des modes de vibration est $3vN$ on doit avoir la condition de normalisation suivante :

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 3v \quad (126)$$

L'énergie libre prend alors la forme suivante :

$$F_{vib} = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \hbar \omega + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right) g(\omega) d\omega \quad (127)$$

La densité d'états des phonons devient l'entité principale à évaluer pour obtenir l'énergie libre des vibrations. Pour cela, deux méthodes sont généralement utilisées pour calculer le spectre des phonons en utilisant les calculs ab-initio. La première méthode est la méthode de la super-maille [94] (supercell method) dans laquelle l'interaction entre les atomes est modélisée par des ressorts entre l'atome i et tous les autres atomes j . Des écarts sont imposés à certains atomes de leurs positions d'équilibre ce qui produit des forces entre les atomes de la structure. Ces forces sont calculables directement par un calcul ab-initio ce qui permet de faire un fit pour calculer les constantes des ressorts. Le grand inconvénient de cette méthode est qu'il est nécessaire de travailler avec un cristal suffisamment grand pour :

(i) prendre en compte tous les ressorts qui ont encore une contribution significative en s'éloignant de l'atome i , et (ii) éviter l'interaction entre un atome et son image due aux conditions aux limites périodiques. Cela restreint l'usage de cette méthode aux mailles de petites dimensions tout en nécessitant des ressources de calcul assez conséquentes. La deuxième

méthode, est la méthode de la réponse linéaire qui est un traitement perturbatif de l'état fondamental électronique en considérant les écarts des atomes de leurs positions d'équilibre comme perturbations [95]. Cette méthode nécessite le calcul du spectre des phonons par le traitement perturbatif pour chaque vecteur d'onde k de la grille des points dans la zone de Brillouin ce qui la rend assez coûteuse mais en restant plus économique que la première méthode. Dans le cas où les ressources de calcul ne permettent pas l'usage de ces deux méthodes, il est possible d'opter pour un traitement approximatif.

Notons enfin que l'approximation harmonique permet d'obtenir des résultats de qualité dans beaucoup de solides à faibles et moyennes températures [96]. Malheureusement, elle ne permet pas de rendre compte de certaines propriétés physiques importantes comme la dilatation thermique et les phénomènes de transport. Elle prédit un coefficient de dilatation thermique nul et une conductivité thermique infinie [92]. Ce défaut est intrinsèque car ces propriétés dépendent entièrement des termes au-delà du terme harmonique dans le développement de Taylor de l'énergie.

5.3.2 Le modèle de Debye

Le modèle de Debye [97] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. Il ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les 3ν branches de phonons sont alors remplacées par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D k$, C_D est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3\nu N$ ce qui impose un vecteur d'onde limite k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement νN vecteur d'ondes. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est alors remplacé par un échantillonnage de cette sphère. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \left(\frac{9\nu}{\omega_D^3}\right) \omega^2 & \text{pour } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{pour } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (128)$$

Et la fréquence de Debye ω_D est donnée par :

$$\text{avec } \omega_D = \left(\frac{6\pi^2\nu}{V}\right)^{\frac{1}{3}} C_D \quad (129)$$

V étant le volume de la maille primitive. Cette densité d'états produit une énergie libre vibrationnelle qui, en définissant la température de Debye θ_D vérifiant $k\theta_D = \hbar\omega_D$, s'écrit :

$$F_{vib} = \frac{9}{8}vk\theta_D + 3vkT \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) - vkTD\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (130)$$

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (131)$$

Il suffit alors de déterminer la température de Debye pour obtenir l'énergie libre vibrationnelle. Pour cela, on peut passer par l'équation (129) qui nécessite le calcul de la vitesse du son C_D . Dans un solide isotrope, on peut démontrer que la vitesse de Debye est donnée par [92] :

$$C_D = f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{\rho}} \quad (132)$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (133)$$

ρ est la masse volumique, σ est le coefficient de Poisson et B_S est le module de compressibilité adiabatique :

$$B_S = -V \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_s \quad (134)$$

Alors que B_S dépend du volume et de la température, il est possible d'introduire une approximation pour ne garder que le volume :

$$B_S \approx B_{Sta} = V \left(\frac{d^2 E_{Sta}(V)}{dV^2} \right) \quad (135)$$

Finalement, on peut écrire :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} v \right) f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{Sta}}{M}} \quad (136)$$

M est la somme des masses des atomes d'une maille primitive.

5.3.3 Approximation quasi-harmonique

Dans l'approximation harmonique, les fréquences des modes propres ne dépendent pas du volume. Cela est similaire au fait que la fréquence de vibration d'une masse suspendue à un ressort ne dépend pas de l'amplitude quand l'amplitude est suffisamment petite. En réalité, la fréquence de vibration d'un mode propre ω_i dépend du volume $\omega_i(V)$. Qualitativement, cela s'explique par le fait que, lorsque les atomes se rapprochent les uns des autres, on peut s'attendre à ce que les forces d'interaction augmentent ce qui augmente la fréquence de vibration. Cette dépendance est généralement décrite par le paramètre de Gruneisen γ_i du mode i :

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \quad (137)$$

Dans l'approximation quasi-harmonique, on introduit la dépendance précédente des fréquences en fonction du volume mais en gardant un traitement harmonique à chaque volume. On peut alors obtenir une densité d'états des phonons en fonction du volume ce qui permet de calculer l'énergie libre vibrationnelle en fonction du volume.

5.3.4 Modèle de Debeye-Gruneisen

On peut utiliser le modèle de Debye dans l'approximation quasi-harmonique en introduisant une dépendance de la température de Debye en fonction du volume en passant par le paramètre de Gruneisen. Pour cela, on introduit une simplification supplémentaire en supposant que tous les modes propres ont le même paramètre de Gruneisen ce qui permet de réécrire l'équation (137) en définissant le paramètre γ_D :

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V} \quad \text{ce qui donne } \gamma_D = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (138)$$

En utilisant l'équation (136) et (138) et en supposant que le coefficient de Poisson est indépendant du volume on trouve :

$$\gamma_D = \gamma_S = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{d \ln B_{Sta}}{d \ln V} \quad (139)$$

Cette approximation du paramètre de Gruneisen est due à Slater [98]. Dans le modèle de Debye-Gruneisen, le paramètre de Gruneisen est choisi avec la forme approximative suivante :

$$\gamma = a - b \frac{d \ln B_{Sta}}{d \ln V} \quad (140)$$

Cette relation nous donne l'évolution de la température de Debye en fonction du volume :

$$\theta_D(V) = \theta_D(V_0) \frac{\left(\frac{B_{Sta}}{B_0}\right)^b}{\left(\frac{V}{V_0}\right)^a} \quad (141)$$

$\theta_D(V)$ est la température de Debye évaluée au volume d'équilibre V_0 par l'équation (136) et B_0 est le module de compressibilité au volume d'équilibre. Le coefficient de Poisson σ peut être évalué à partir des constantes de rigidité.

L'approximation de Slater est alors un cas particulier avec les paramètres $a = -1/6$ et $b = 1/2$. L'approximation de Dugdale-McDonald, qui s'appuie sur la supposition que toutes les constantes de forces ont la même dépendance du volume, correspond à $a = -1/2$ et $b = 1/2$ [99]. Celle de Vaschenko-Zubarev correspond à $a = -5/6$ et $b = 1/2$ et celle du volume libre moyen avec $a = -0.95$ et $b = 1/2$ [100].

Une fois la température de Debye déterminée par l'expression (136) et sa dépendance du volume par l'expression (141), il devient possible d'exprimer l'énergie libre vibrationnelle hors-équilibre en fonction du volume dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique :

$$F_{vib}(x_{opt}, (V), V, T) = \frac{9}{8} \nu k \theta_D + 3\nu k T \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) - \nu k T D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (142)$$

Avec la température de Debye qui dépend du volume $\theta_D(x_{opt}, (V), V, T)$. Notons que cette énergie libre vibrationnelle contient explicitement la contribution des vibrations résiduelles à 0 K représentée par le premier terme $\frac{9}{8} \nu k \theta_D$. Ainsi, même à 0 K on a une énergie vibrationnelle responsable d'une pression thermique *résiduelle* qui fait que, même à 0 K, cette pression contribue toujours avec la pression statique pour balancer la pression exercée. Une conséquence directe, est que si une transition de phase induite par la pression à 0 K se produit à une certaine pression P avec la contribution statique uniquement se produira à une pression différente en incluant les vibrations. Cela découle directement de la condition d'équilibre (110).

5.4 Energie libre électronique

Dans une structure métallique, l'énergie thermique peut être absorbée par les électrons qui passent aux états électroniques disponibles justes au-dessus du niveau de Fermi. Dans un isolant, les électrons ne peuvent absorber cette énergie car ils ne trouvent pas des états électroniques à occuper suffisamment proches du niveau de Fermi. Dans le cadre de la DFT, il

est possible de prendre en compte ces excitations en considérant que la densité de charge et la densité d'états sont indépendantes de la température et en permettant une occupation partielle des états électroniques en fonction de la température [101]. Dans ce formalisme, l'énergie libre est alors donnée par :

$$F_{el} = E_{el} - TS_{el} \quad (143)$$

$$F_{el} = \int f \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon - \int \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (144)$$

$$S_{el} = -k \int g(\varepsilon) [f \ln f + (1 - f) \ln(1 - f)] d\varepsilon \quad (145)$$

k est la constante de Boltzman, $g(\varepsilon)$ est la densité d'états électroniques, ε les valeurs propres des énergie, E_f l'énergie de Fermi et f est la distribution de Fermi :

$$f(\varepsilon, V, T) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu(T, V)}{kT}\right)} \quad (146)$$

$\mu(T, V)$ est le potentiel chimique qui est la solution de l'équation suivante :

$$\int f(\varepsilon, V, T) g(\varepsilon) d\varepsilon = n_e \quad (147)$$

Qui exprime la condition de conservation du nombre des électrons n_e dans le système à chaque température et volume. Lorsque la densité d'états $g(\varepsilon)$ varie lentement au voisinage du niveau de Fermi, l'énergie libre prend alors une forme approximative qui correspond au modèle de Sommerfeld [92] :

$$F_{el}(T) = -\frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 g(E_f) \quad (148)$$

$g(E_f)$ étant la densité d'états au niveau de Fermi à 0 K.

L'intégration de cette contribution dans l'énergie libre de Gibbs au sein du modèle quasi harmonique se fait en évaluant l'énergie libre électronique aux différents volumes constituant l'équation d'état statique. Notons que, contrairement à la contribution vibrationnelle, à 0 K l'énergie libre électronique s'annule.

5.5 Etude de l'effet de la température sur les polymorphes du composé BaSi₂

5.5.1 Introduction

Le travail effectué dans le chapitre précédent dénote l'intérêt du traitement de la température sur nos polymorphes étudiés précédemment. En effet, le traitement de la température sous forme de vibration du réseau peut amener des énergies qui peuvent inverser des stabilités relatives très rapidement. Comme le cas du système Al-Cu [102], une stabilité relative de 15 meV est inversée à moins de 200 K. Dans notre cas, on a des stabilités relatives encore moins importantes. Ainsi, plusieurs phases ont des énergies très proches les unes des autres comme dans le cas des composés CaGe₂ dans le travail de Boudierba *et al.* [103] où ils ont démontré qu'une fourchette de quelques meV regroupe trois phases. De même l'hypothétique nouvelle phase Ca₃Ge₄ ne se trouve qu'à une dizaine de meV de la ligne de l'état fondamental.

5.5.2 Calcul ab-initio

Les calculs sont réalisés avec les données atomiques présentées dans le chapitre deux et trois et avec les mêmes paramètres qui régissent les calculs du code ABINIT. A la différence du Ecut qui est fixé cette fois à 500 eV tout en gardant la même précision qui a comme implication un plus grand rapprochement entre les sphères atomiques ce qui peut s'avérer nécessaire pour traiter certaines phases qui peuvent avoir un volume atomique d'équilibre réduit. Cela est surtout le cas des phases à haute pression. Tandis que pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, celui-ci est réalisé de sorte à ce que le produit du nombre des atomes dans une maille par le nombre de point-k soit au-delà de dix milles.

5.5.3 Model de Debye-Gruneisen

Nous avons procédé en utilisant l'implémentation du modèle de Debye-Gruneisen dans le code Gibbs2 [93]. Les équations d'état $E(V)$ à 0 K sont obtenues en imposant des déformations par pas successifs pour atteindre une déformation maximale de l'ordre de $\pm 10\%$, et parfois plus, du volume à l'équilibre. Dans la plupart des cas, cet intervalle est subdivisé de sorte à obtenir quinze points ou plus. Les valeurs des énergies obtenues sont alors "fittées" à une forme analytique correspondant à l'équation d'état de Birch-Murnaghan au quatrième ordre. La température de Debye au volume d'équilibre est obtenue avec l'équation (135). Dans le modèle de Debye-Slater, c'est cette même équation qui est utilisée pour calculer la température en fonction du volume ce qui signifie que, implicitement, le coefficient de Poisson

est indépendant du volume. Dans le modèle de Debye-Gruneisen, qui est plus général, une fois la température de Debye calculée avec l'équation (136), l'évolution de cette température en fonction du volume est supposée avoir une forme approximative donnée par l'équation (141). Les différentes approximations considérées par la suite sont celle de Slater, de Dugdale-McDonald et celle du volume libre moyen. Cette dernière approximation étant la plus rigoureusement déduite [100].

5.5.4 Energie libre électronique

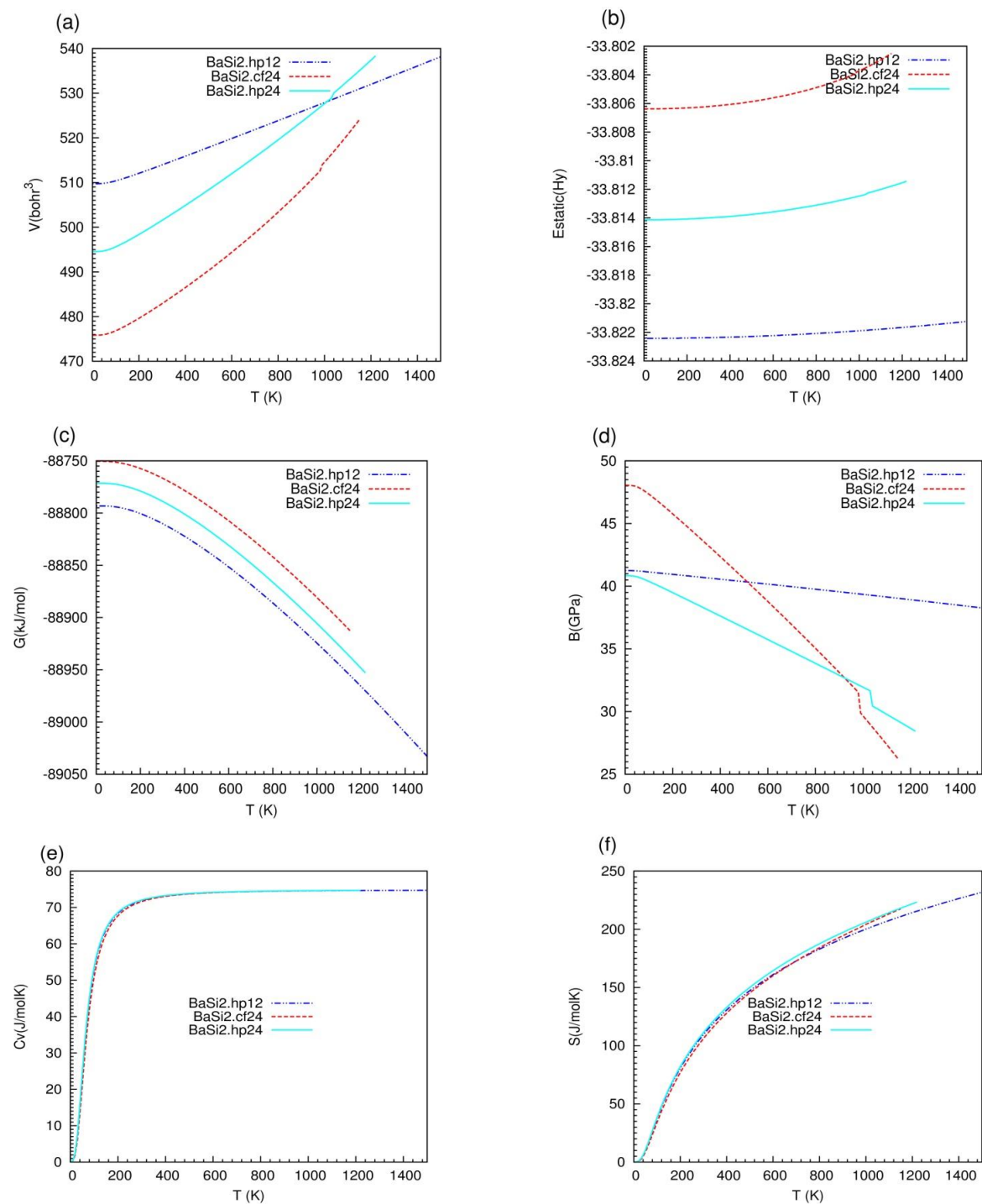
L'énergie libre électronique est calculée en utilisant la densité d'état électronique par les équations (143-147). Les deux quantités F_{el} et $-TS_{el}$ sont alors "fitter" à la forme polynomiale suivante en fonction de la température :

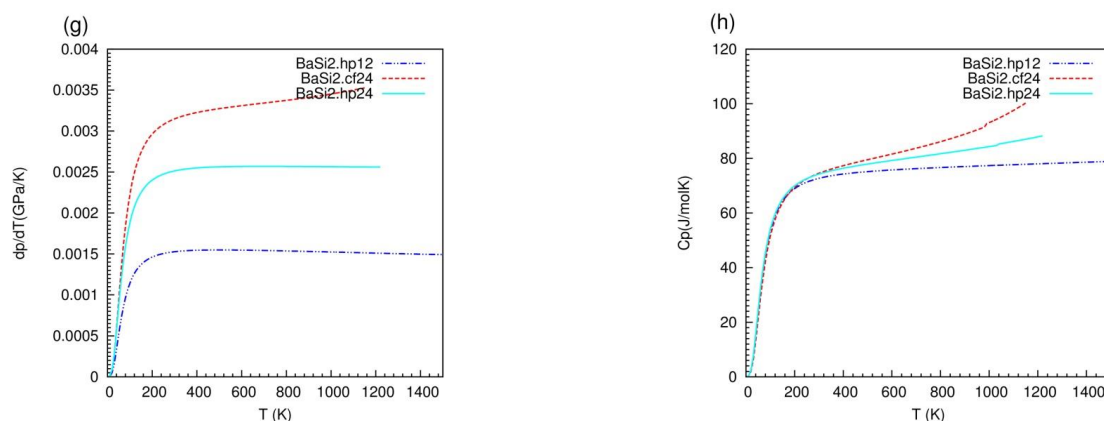
$$aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 \quad (149)$$

5.6 Résultats et discussion

L'ensemble des Figures 19 montre que les propriétés qu'on a calculé sont les volumes d'équilibre (V_0), l'énergie statique (E_s), le Bulk modulus (B) ainsi que les propriétés thermodynamiques tels les capacités calorifiques (C_p), (C_v) et l'entropie (S) ainsi que les énergies libres de Gibbs en fonction de la température (T) et tout ceci pour les trois polymorphes suspects du composé BaSi₂ (cF24, hP12, hP24). Il est clairement montré sur la Figure 19(a) que le plus petit volume correspond au polymorphe cF24 pour toutes les températures modélisées suivi de hP24 jusqu'à la température 1013 K où l'ordre des courbes s'inverse par rapport à celle du polymorphe hP12. L'autre effet remarquable de la température sur le module de compressibilité (B) est bien évident sur la Figure 19(d) qui a une grande valeur pour le polymorphe cF24 suivi de hP12 jusqu'à la température de 515 K. Cet ordre s'inverse à partir de cette température suivi finalement des valeurs de hP24 qui s'inverse une seconde fois pour les deux derniers polymorphes à partir de 922 K. Finalement, sur la Figure 19(f), on voit l'évolution de l'entropie (S) en fonction de (T) qui est dominante par le polymorphe hP12 pour toutes les températures étudiées chose qui corrobore avec nos résultats du chapitre précédent, car une plus grande entropie provoque une plus grande diminution de l'énergie libre de Gibbs et donc une plus grande stabilisation de la phase. Les entropies correspondant aux trois phases sont représentées sur la Figure 19 (f). Ces entropies provoquent des changements des différences entre les énergies libres de Gibbs des deux autres phases hP24 et cF24, ce qui constitue une évaluation quantitative de la variation des stabilités relatives de ces structures. Le

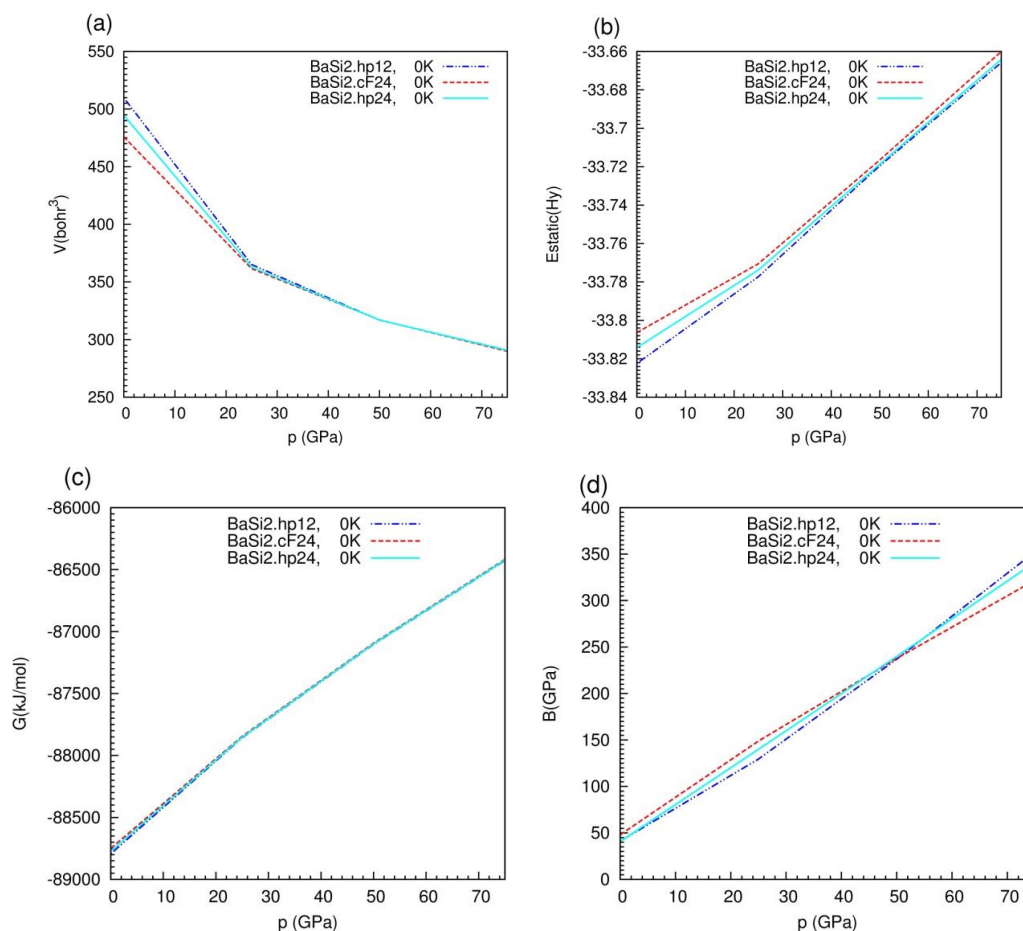
résultat important est alors de voir que les pentes différentes provoquent des croisements multiples entre les énergies libres de Gibbs ce qui constitue une inversion des ordres de stabilité qui est en accord avec les résultats précédents.





Figures 19: Propriétés thermodynamiques calculées pour les trois polymorphes suspects (hP12, hP24 et cF24) du composé $BaSi_2$

En ce qui concerne l'ensemble des figures 20, on a représenté l'effet de la pression sur les mêmes polymorphes sus-énoncés sur la figure 19. Sur la figure 20(a), on étudie l'effet de la pression sur le volume. A pression nulle, on remarque un certain écart entre les volumes des mailles primitives des trois polymorphes étudiés. En augmentant la pression à une valeur de 47 GPa, cet écart se réduit jusqu'à ce qu'ils apparaissent avoir un même volume ce qui est logique étant donné que l'effet de la pression est de comprimer les mailles primitives et de rapprocher les atomes entre elles. La figure 20(b) représente l'effet de la pression sur l'énergie totale. On peut constater l'existence d'un écart entre les trois graphes qui persiste toujours en augmentant la pression même s'il est un peu réduit. Par contre sur la figure 20(c) qui représente l'effet de la pression sur l'énergie de Gibbs, la valeur de cette dernière est pratiquement identique pour les trois polymorphes pour toutes les valeurs des pressions étudiées. L'effet de la pression sur le Bulk Modulus (B) est démontré sur la figure 20(d). il est clair que la plus importante valeur est attribuée au polymorphe cF 24 suivie du hP 24 et finalement le hP 12. Cet ordre change à une pression de 52 GPa ou le hP 12 prend le dessus. Le hP 24 garde toujours la valeur intermédiaire alors que le cF 24 aura une valeur inférieure tout en augmentant la pression.

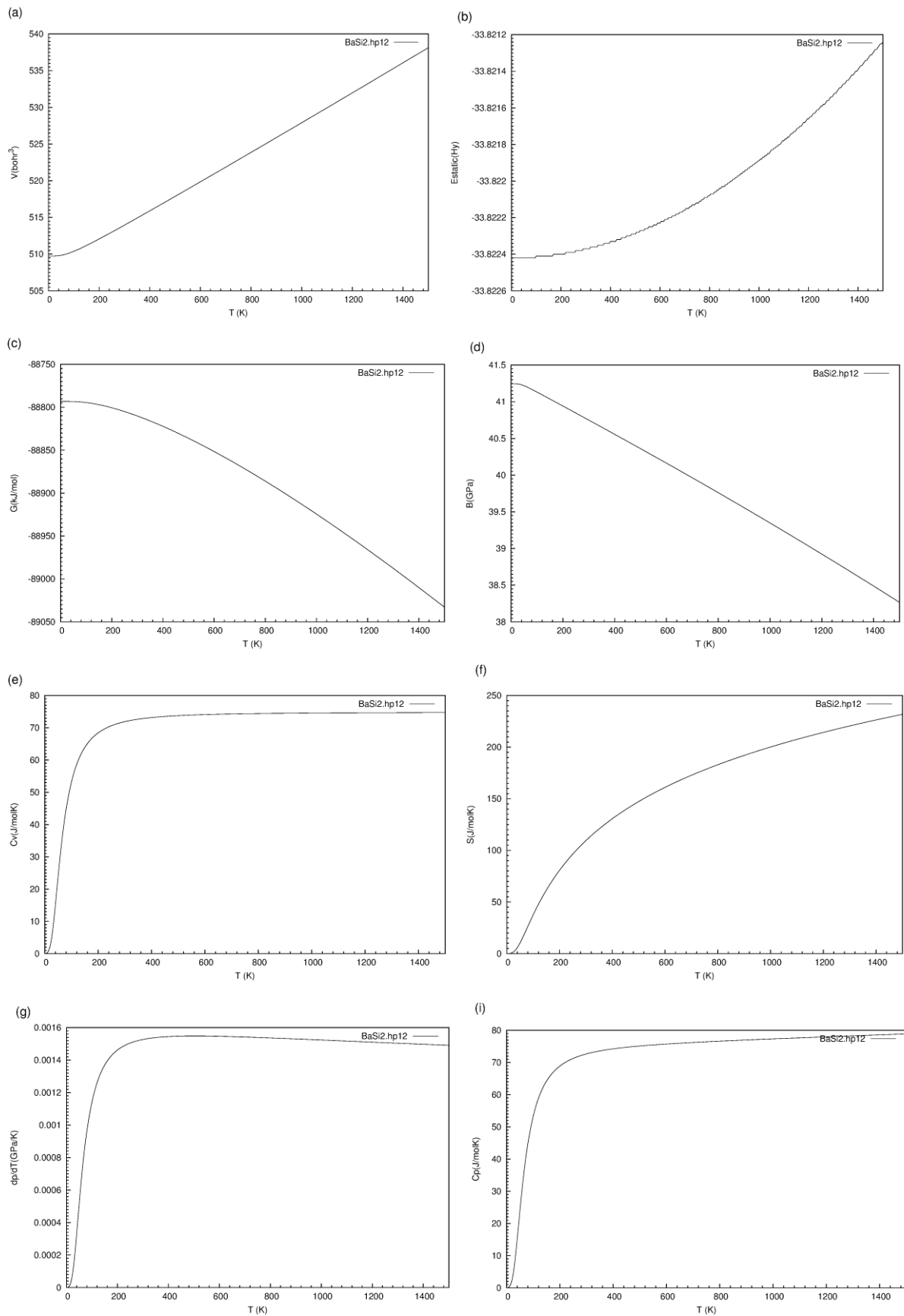


Figures 20: effet de la pression sur les trois polymorphes suspects (hP12, hP24 et cF24) du composé BaSi₂ à température nulle.

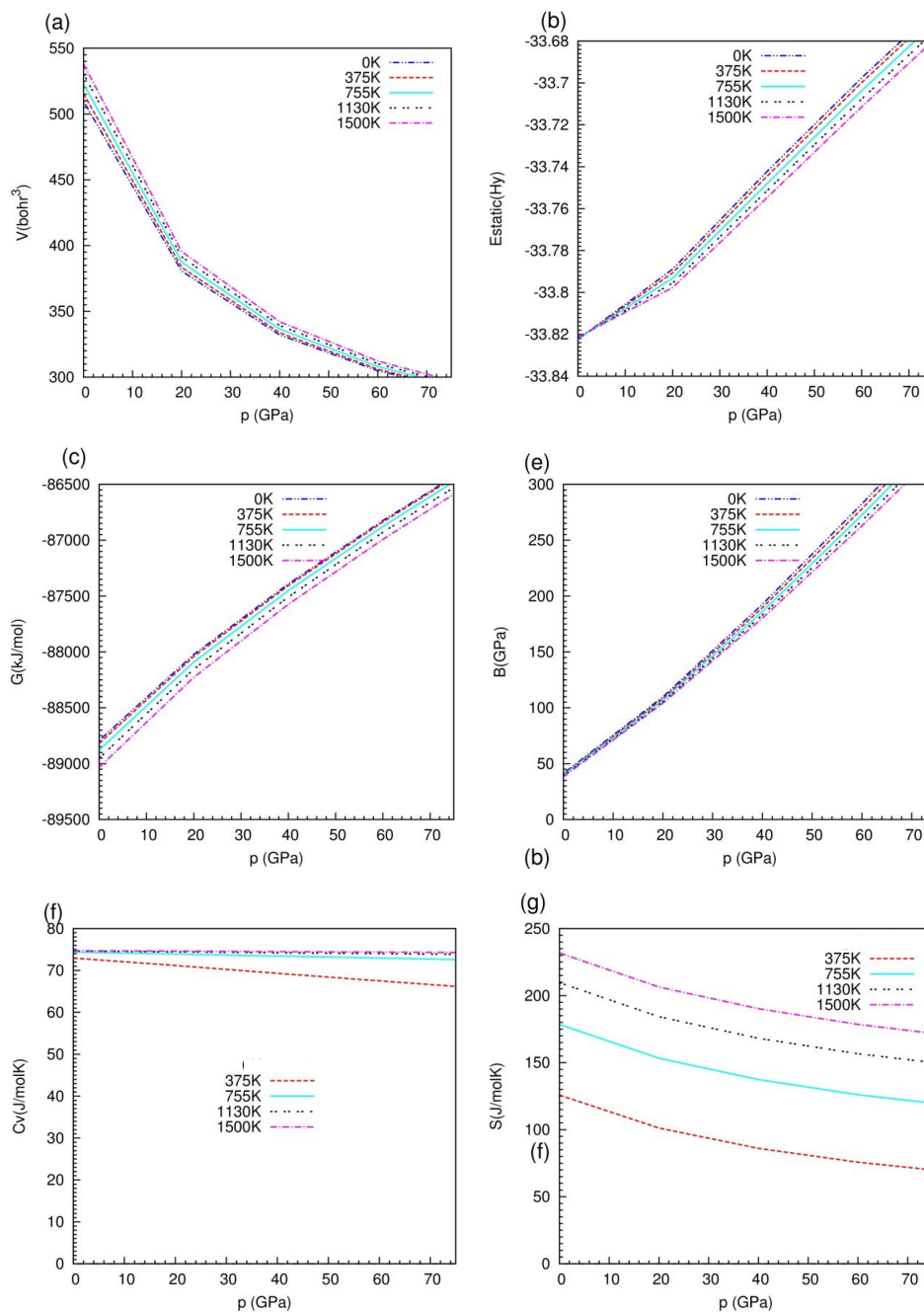
L'ensemble des figures 21 interprète les propriétés thermodynamiques sous l'effet de la température telles que ; le volume qui change d'une façon linéaire (figure 21 (a)). Pour les constantes calorifiques (C_p) , (C_v) et $\left(\frac{dP}{dT}\right)$, ils subissent un accroissement rapide jusqu'à la valeur de 200 K qui reste pratiquement stable après cette température. Par contre l'énergie libre de Gibbs et le Bulk Modulus, ils subissent un décroissement en fonction de la température.

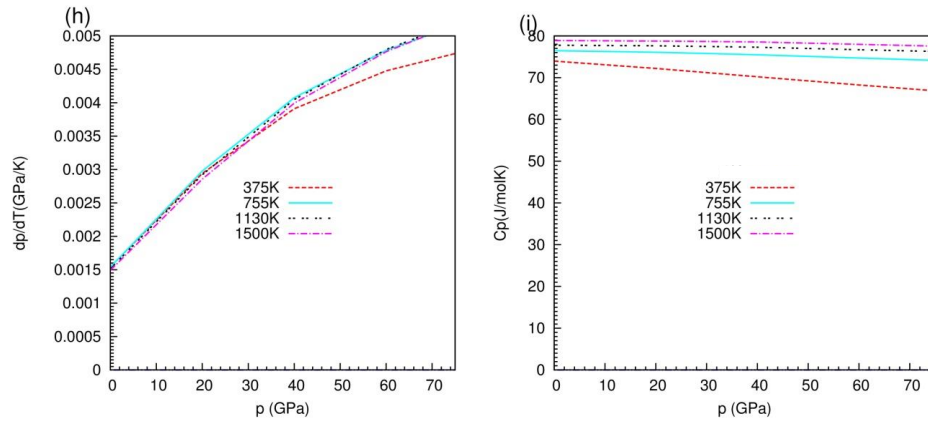
Les figures 22 donnent une idée sur l'effet de la pression sur le polymorphe hP12 du composé BaSi₂ pour différentes températures (0K, 375 K, 755 K, 1130K, 1500K).

La figure 23 représente l'ensemble des propriétés thermodynamiques obtenues avec différentes équations d'états (bm3, bm4, pt3, pt4 et vinet). Il est évident sur l'ensemble de ces figures qu'en utilisant le code Gibbs 2 pour l'étude des bm3 et des bm4, on obtient des résultats satisfaisants à l'opposé des autres équations d'état ou on voit qu'il y a une coupure avant d'atteindre les 800K.

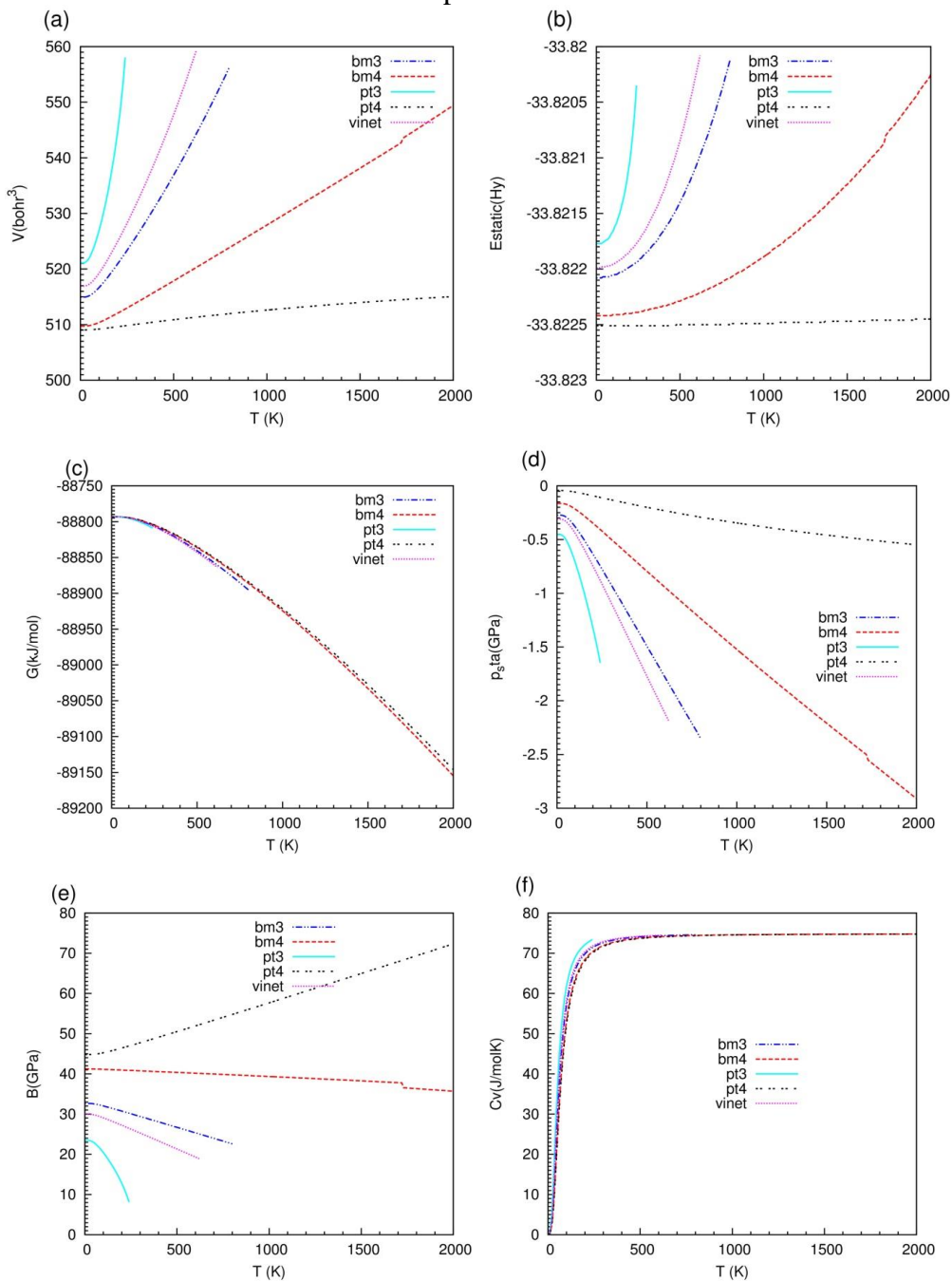


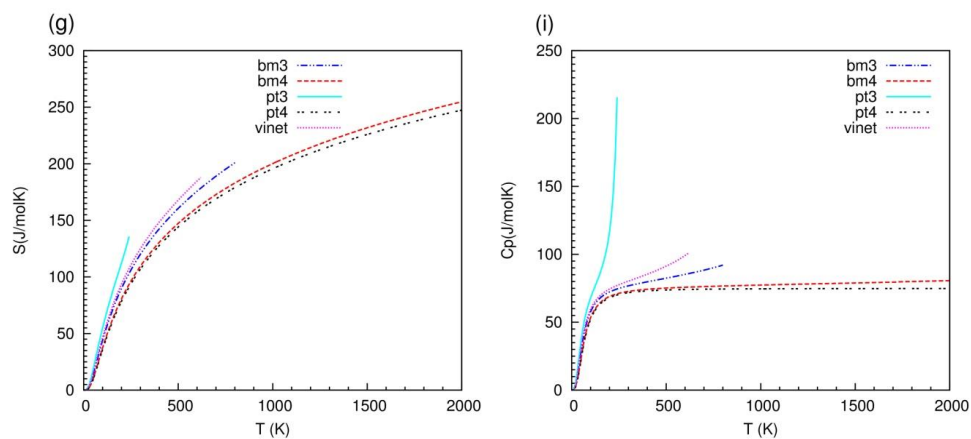
Figures 21: Propriétés thermodynamiques calculées pour la phase hP12 du composé $BaSi_2$.



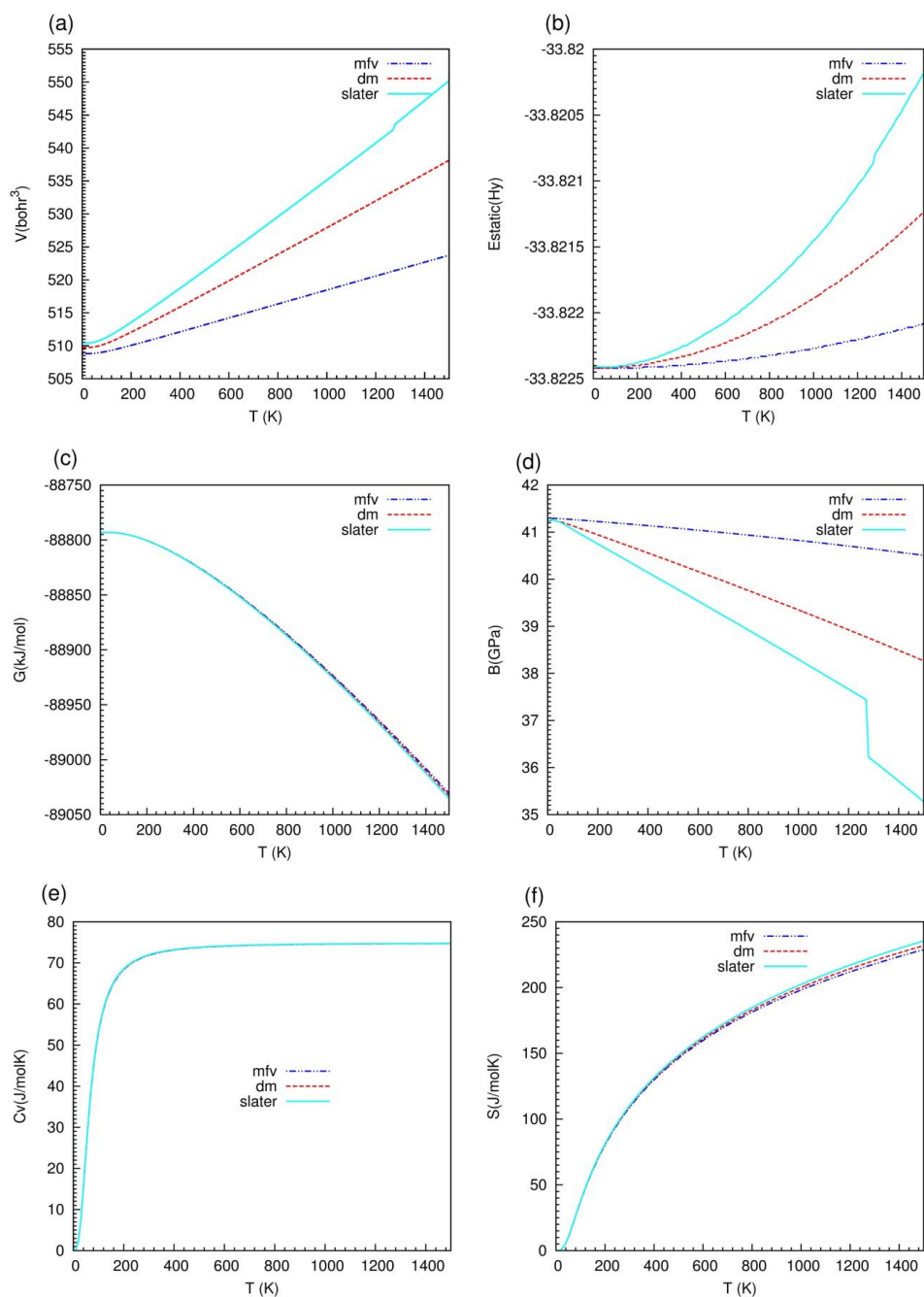


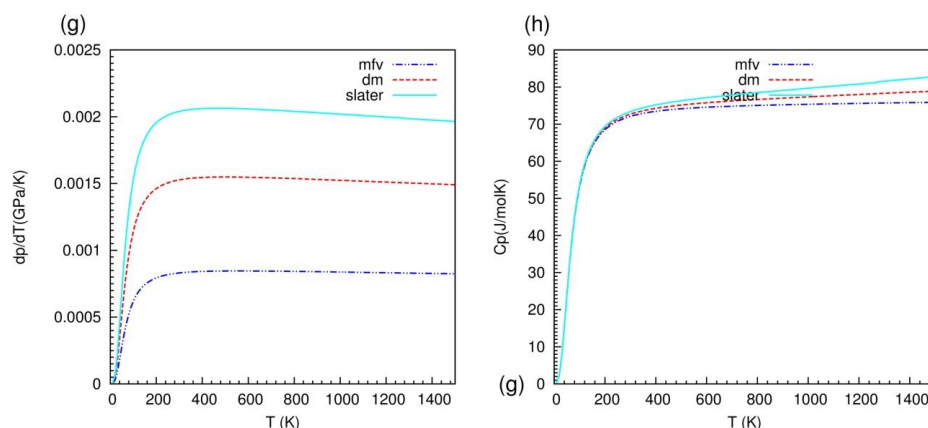
Figures 22: effet de la pression sur le polymorphe hP12 du composé BaSi₂ pour différentes températures.





Figures 23: Propriétés thermodynamiques obtenues avec différentes équations d'états.





Figures 24: Propriétés thermodynamiques obtenues avec différentes approximations : dm (Dugdale-McDonald), Slater, mfv (volume libre moyen).

Pour comparer les différentes approximations du paramètres de Gruneisen, on présente sur la figure 24 les mêmes propriétés thermodynamiques calculées avec trois approximations ; celle de Slater, de Dugdale-McDonald (DM) et celle du volume libre moyen (MFV). Sur les figures (a), (b) et (d) c.-à-d. pour les variations du volume, de l'énergie totale et du Bulk Modulus l'écart est croissant en fonction de la température. Par contre pour l'énergie libre de Gibbs (c) et l'entropie (f), les graphes des trois approximations se superposent sous l'effet de la température. Pour les capacités calorifiques C_v et C_p (figure (e), (h) respectivement), les graphes subissent un accroissement très rapide jusqu'à la température de 400 K puis se stabilisent en augmentant la température au-delà de cette valeur. Par contre pour C_p , l'écart entre les graphes des trois approximations va en augmentant légèrement. En ce qui concerne la figure (g) qui représente la dérivée de la pression par rapport à la température ($\frac{dP}{dT}$), les trois graphes subissent un accroissement rapide en fonction de la température à la valeur inférieure à 200 K puis l'écart reste constant en augmentant la température

Modélisation CALPHAD

6. Modélisation CALPHAD

6.1. Introduction.....	110
6.2. Modèles thermodynamique.....	111
6.2.1. <i>Éléments purs</i>	111
6.2.2. <i>Composés intermétallique</i>	112
6.2.3. <i>La phase Liquide</i>	112
6.2.4. <i>Méthodologie d'optimisation</i>	113
6.2.5. <i>Données Expérimentales introduites au programme BATNABIN</i>	114
6.3. Résultats et discussion.....	116

6.1 Introduction

"CALPHAD" est un acronyme pour "CALculation of PHase Diagram". C'est une méthode qui permet d'obtenir une description mathématique d'un diagramme de phase et des données thermodynamiques qui sont en relation avec ce diagramme. Cette modélisation se concentre alors sur l'évaluation de la grandeur fondamentale qui est l'énergie libre de Gibbs des différentes phases d'un système et son évolution en fonction de la température, de la concentration et de la pression. Une fois les énergies libres de Gibbs déterminées, il est possible de connaître les phases présentes dans le système et leurs proportions dans les conditions souhaitées en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système [104]. Cela représente un atout considérable, car une bonne description permet d'obtenir, par interpolation ou extrapolation, des informations très importantes qui peuvent être très difficiles, voire impossibles, à obtenir expérimentalement. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit des systèmes complexes qu'on trouve couramment dans l'industrie qui peuvent contenir facilement une dizaine d'éléments.

En pratique, pour décrire l'énergie libre de Gibbs, un modèle mathématique paramétrique est assigné à chacune des phases faisant partie du système. Les paramètres de chaque modèle sont alors optimisés de sorte à reproduire le diagramme des phases et les données thermodynamiques du système en minimisant l'énergie libre de Gibbs de chaque phase existante dans le système. Le calcul consiste alors à mener un fit moindre carré qui minimise les erreurs quadratiques par rapport aux données disponibles. En cela, la méthode CALPHAD,

est alors une méthode semi-empirique. L'issue de l'optimisation nous donne un ensemble de données mutuellement consistantes.

En toute légitimité, les données utilisées sont les données expérimentales concernant le diagramme des phases et potentiellement toute grandeur thermodynamique mesurée. Cependant, les chapitres précédents montrent que certains résultats ab-initio représentent une source de données tout à fait fiable et à la hauteur des données expérimentales en termes de précision. Cela signifie que, lorsqu'on manque de données expérimentales, ces calculs sont en mesure de reproduire les données qui manquent en ayant une valeur prédictive. Dans la suite de ce travail nous proposons une première optimisation du système Ba-Si en se basant sur les résultats ab-initio obtenus.

6.2 Modèles thermodynamiques

L'entité basique traitée est l'énergie libre de Gibbs G . Elle est donnée par $G = U + PV - TS$ qui est identique à $G = H - TS$. En minimisant cette quantité, on arrive à l'état d'équilibre d'un système à pression et température constantes qui sont les deux variables faciles à contrôler expérimentalement. Le modèle mathématique utilisé dans la description diffère suivant la nature de la phase. Dans le système Ba-Si, on doit traiter les éléments purs, les composés définis et le liquide. Les différents modèles correspondant à ces trois cas sont brièvement décrits par la suite.

6.2.1 Éléments purs

Les éléments purs considérés sont le Baryum et le Silicium. Le Baryum se cristallise sous forme cubique centrée (cI2, Im3m), tandis que le Silicium présente une structure diamant (cF8, Fd3m). Pour Chaque élément *Ba ou Si* dans la phase ϕ ($\phi = \text{liquide, bcc, diamant}$) correspond une fonction différente de l'énergie libre de Gibbs mais en ayant la même forme paramétrique adoptée par la SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) donnée par la formule suivante :

$$G_i^\phi = {}^0G_i^\phi - H_i^{SER} = a + bT + cT \ln T + dT^2 eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (150)$$

Où a, b, c, d, e, f, g et h sont des constantes. L'énergie libre de Gibbs absolue ${}^0G_i^\phi$, qui est définie à une constante additive près, est alors conventionnellement donnée par rapport à l'enthalpie H_i^{SER} à $T = 298.15 \text{ K}$ de l'élément i dans son état de référence stable (*bcc* pour le

Baryum et diamant pour le Silicium). Ces fonctions pour les éléments purs sont disponibles dans la base de données de Dinsdale [105].

6.2.2 Composés intermétalliques

Les composés intermétalliques sont considérés comme étant des composés à stoechiométrie parfaite. Si on choisit comme référence la moyenne pondérée des enthalpies des éléments purs dans leur état stable, l'énergie libre de Gibbs d'un composé Ba_pSi_q est alors exprimée comme suit :

$$G^{Ba_pSi_q} = \frac{p}{p+q} H_{Ba}^{SER} + \frac{q}{p+q} H_{Si}^{SER} + \Delta H_f^{Ba_pSi_q} - T \Delta S_f^{Ba_pSi_q} \quad (151)$$

$\Delta H_f^{Ba_pSi_q}$ et $\Delta S_f^{Ba_pSi_q}$, sont l'enthalpie et l'entropie de formation du composé Ba_pSi_q à optimiser. Ces paramètres sont considérés comme indépendants de la température.

6.2.3 La phase liquide

Si on considère le liquide comme une solution substitutionnelle, on peut exprimer son énergie libre de Gibbs de la manière suivante :

$$G^{Liq} = {}^{ref}G^{Liq} + {}^{mix}G^{Liq} \quad (152)$$

Le premier terme ${}^{ref}G^{Liq}$ est la somme pondérée des énergies libres de Gibbs des deux éléments purs :

$${}^{ref}G^{Liq} = x_{Ba} G_{Ba}^{Liq} + x_{Si} G_{Si}^{Liq} \quad (153)$$

Où x_{Ba} et x_{Si} sont les fractions molaires des deux éléments dans la solution. Ce terme correspond alors simplement à l'énergie libre de Gibbs de la quantité de matière constituée par les deux éléments avant la constitution de la solution. Cependant, si on mélange cette quantité de matière, l'énergie libre de Gibbs n'est plus la simple somme précédente mais doit être corrigée par le second terme causé par le mélange ${}^{mix}G^{Liq} = {}^{mix}\Delta H^{Liq} - T {}^{mix}\Delta S^{Liq}$. L'évaluation de ce terme peut alors commencer par le cas le plus simple qui est celui où l'enthalpie de mélange ${}^{mix}\Delta H^{Liq} = 0$. Dans ce cas, l'entropie de mélange ${}^{mix}\Delta S^{Liq}$ est purement d'origine configurationnelle en favorisant un désordre complet. Elle peut être estimée

en passant par la relation de Boltzmann $S = k \ln W$ et l'approximation de Stirling. On obtient alors :

$${}^{mix}G^{Liq} = {}^{id}G^{Liq} = -T {}^{mix}\Delta S^{Liq} = RT[x_{Ba} \ln(x_{Ba}) + x_{Si} \ln(x_{Si})] \quad (154)$$

Ce genre de solution est appelé solution *idéale*. Une solution réelle aura une enthalpie de mélange non nulle et une entropie de mélange plus compliquée qu'une simple entropie configurationnelle. La différence entre une telle solution réelle et la solution idéale correspond alors à un terme de correction ${}^{exc}G^{Liq}$. Ainsi, il devient possible d'exprimer l'énergie libre de Gibbs d'une solution réelle comme suit :

$$G^{Liq} = {}^{ref}G^{Liq} + {}^{id}G^{Liq} + {}^{exc}G^{Liq} \quad (155)$$

Généralement, le terme d'excès ${}^{exc}G^{Liq}$ est modélisé suivant la forme de Redlich-Kister [106]:

$${}^{exc}G^{Liq} = x_{Ba}x_{Si} \sum_v^n v L_{Ba, Si}^{Liq} (x_{Ba} - x_{Si})^v \quad (156)$$

$v L_{Ba, Si}^{Liq}$ ($v = 0, 1, 2, \dots$) sont les paramètres d'interaction considérés, elle dépend linéairement de la température sous la forme suivante : $v L_{Ba, Si}^{Liq} = a_v + b_v T$. Les deux paramètres a_v et b_v sont les paramètres à optimiser.

6.2.4 Méthodologie d'optimisation

L'optimisation des paramètres entrant dans les modélisations précédentes a été menée avec le code de calcul BATNABIN [55]. Ce dernier permet l'optimisation des fonctions thermodynamiques de chaque phase existante dans le système et la restitution du diagramme de phases correspondant. Le calcul est basé sur la collection d'un ensemble de données expérimentales et théoriques concernant les points d'équilibre du diagramme de phases et les grandeurs thermodynamiques. Ces données vont nous permettre de faire un fit de type moindre carrée linéaire pour obtenir une description mathématique qui reproduit le plus fidèlement possible toutes les données expérimentales tout en permettant de favoriser certains résultats qui peuvent paraître plus fiables que d'autres.

6.2.5 Données Expérimentales introduites au programme BATNABIN

Le diagramme de phases du système Ba-Si a été établi initialement par Obinata *et al.* [107] et pris dans l'ouvrage de Massalski [54] (Figure 25). Ce diagramme contient deux composés BaSi et BaSi₂. En 2008, et suite à la découverte de trois nouveaux composés Pani et Palenzona [53] ont réétudiés le diagramme de phases de ce système. Cinq composés définis sont reportés BaSi, BaSi₂, Ba₃Si₄, Ba₅Si₃ et Ba₂Si. Les différentes propriétés de ce système sont déjà discutées dans le chapitre trois. Récemment Rygalin *et al.* [108] ont étudié le côté riche en Silicium du diagramme de phases. Les coordonnées du palier eutectique ainsi que la courbe de liquidus ont été modifiés.

A part les enthalpies de formation des composés définis on n'a trouvé aucune grandeur thermodynamique concernant ce système dans la littérature. Pour l'optimisation on a pris quelques points du diagramme expérimental de Pani et Palenzona [53], ainsi que les enthalpies de formation des composés définis qu'on a calculé par Abinit.

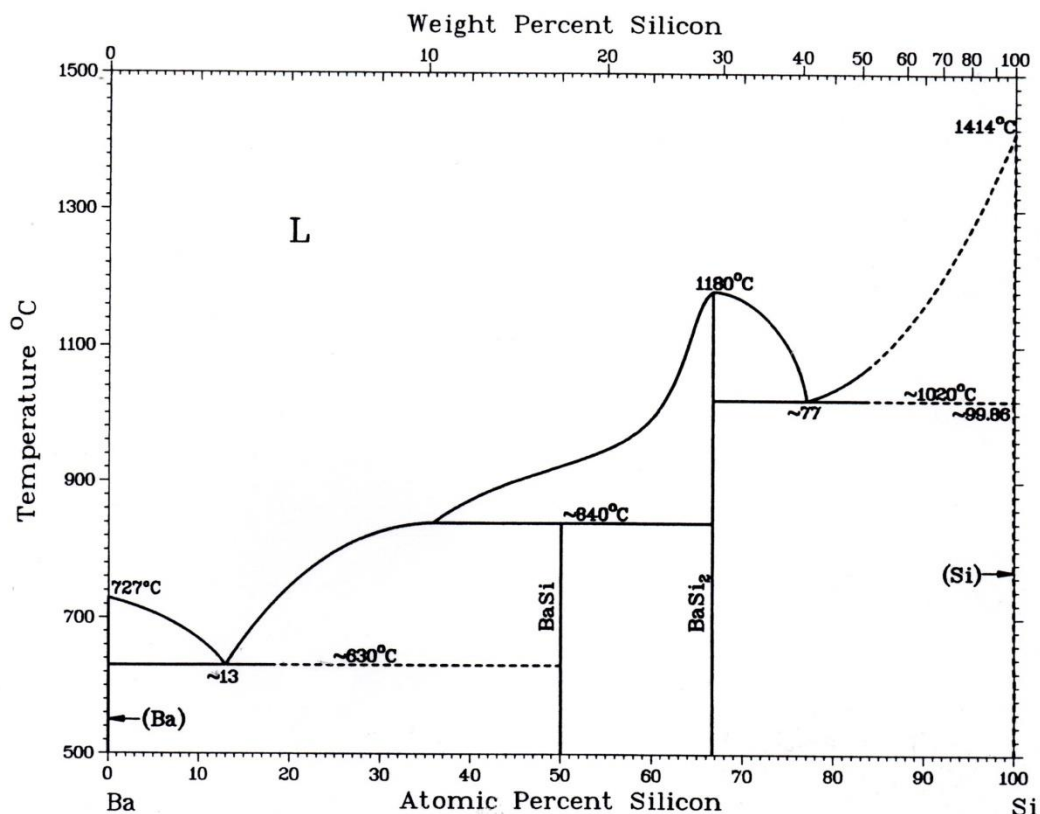


Figure 25 : Diagramme de phases du système Ba-Si selon Massalski [54].

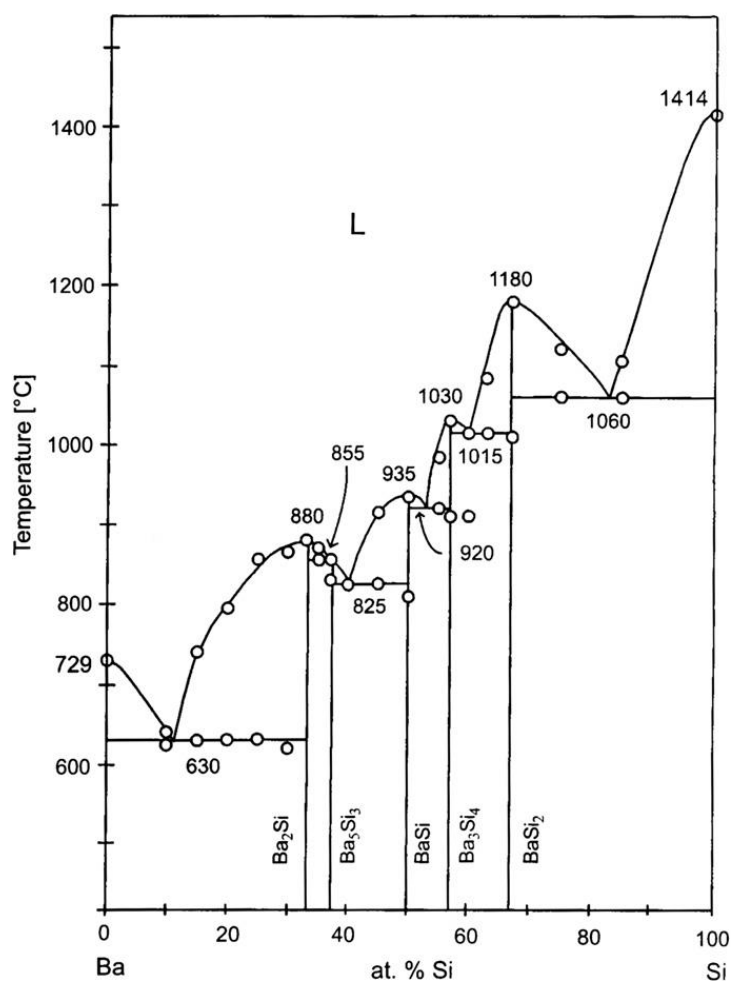


Figure 26 : Diagramme de phase du système Ba-Si selon Palenzona *et al.* [53].

6.3 Résultats et discussion

Les paramètres thermodynamiques optimisés correspondant à cette modélisation sont présentés dans le Tableau 13, la meilleure optimisation est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 3. Le diagramme de phases, ainsi obtenu, est représenté sur la Figure 27 comparé aux données expérimentales de Pani et Palenzona [53] et Rygalin *et al.* [108]. La courbe de liquidus calculé est en bon accord avec les résultats de Pani et Palenzona sauf sur le côté riche en silicium où nos résultats concordent mieux avec ceux de Rygalin et al. Une comparaison des coordonnées de différentes réactions invariantes présentées sur le Tableau 14, confirme ces constatations.

Tableau 13 : Paramètres de la modélisation thermodynamique du système Ba-Si.

<i>Phase</i>	<i>Paramètre</i>	<i>Diagramme</i>
Liquide	${}^0L^{Liq}$	$-183739 - 72.043 T$
	${}^1L^{Liq}$	$56387 - 22.920 T$
	${}^2L^{Liq}$	$132754 - 17.365 T$
	${}^3L^{Liq}$	$-120195 + 65.22 T$
Ba_2Si	G^{Ba_2Si}	$-32925.139 - 20.222 T + 0.6669 H_{Ba}^{SER} + 0.3331 H_{Si}^{SER}$
Ba_5Si_3	$G^{Ba_5Si_3}$	$-36939.742 - 19.829 T + 0.6250 H_{Ba}^{SER} + 0.3750 H_{Si}^{SER}$
$BaSi$	G^{BaSi}	$-46333.216 - 18.040 T + 0.5000 H_{Ba}^{SER} + 0.5000 H_{Si}^{SER}$
Ba_3Si_4	$G^{Ba_3Si_4}$	$-40462.460 - 22.582 T + 0.4290 H_{Ba}^{SER} + 0.5710 H_{Si}^{SER}$
$BaSi_2$	G^{BaSi_2}	$-33856.356 - 22.706 T + 0.3331 H_{Ba}^{SER} + 0.6669 H_{Si}^{SER}$

Sur le tableau 15 et la figure 28 on a présenté les enthalpies de formations calculées par ABINIT, optimisés et ceux trouver dans la littérature (expérimentales et calculés). En général, un bon accord est obtenu entre nos résultats optimisés et calculés par la LDA. Les grandeurs obtenues expérimentalement sont plus négatives que les autres.

Un autre fait à signaler et que nos valeur trouver en utilisant la LDA sont très proches (à 3.4% près) par rapport à ceux indiquées par les références [85] ou les auteurs on utiliser le code VASP avec la même approximation LDA. Idem pour l'approximation GGA ; nos résultats sont proche de ceux de la références [109] (à 13% près) par contres pour Miedema model l'écart est moindre (à 7.6% près) et ce si pour les deux composés $BaSi$ et $BaSi_2$.

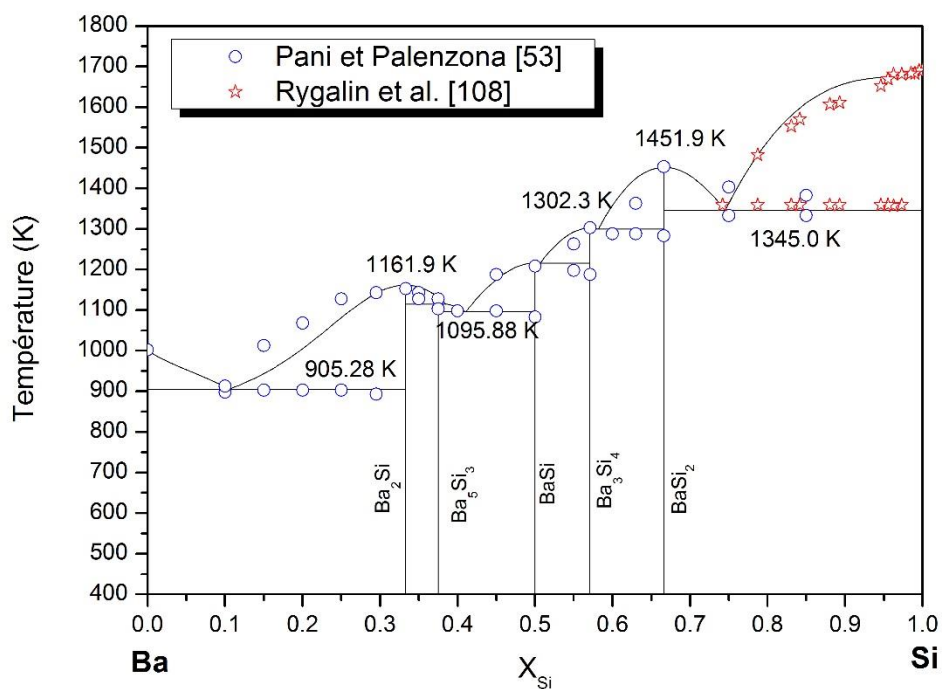


Figure 27. Diagramme de phases calculé par la présente modélisation CALPHAD.

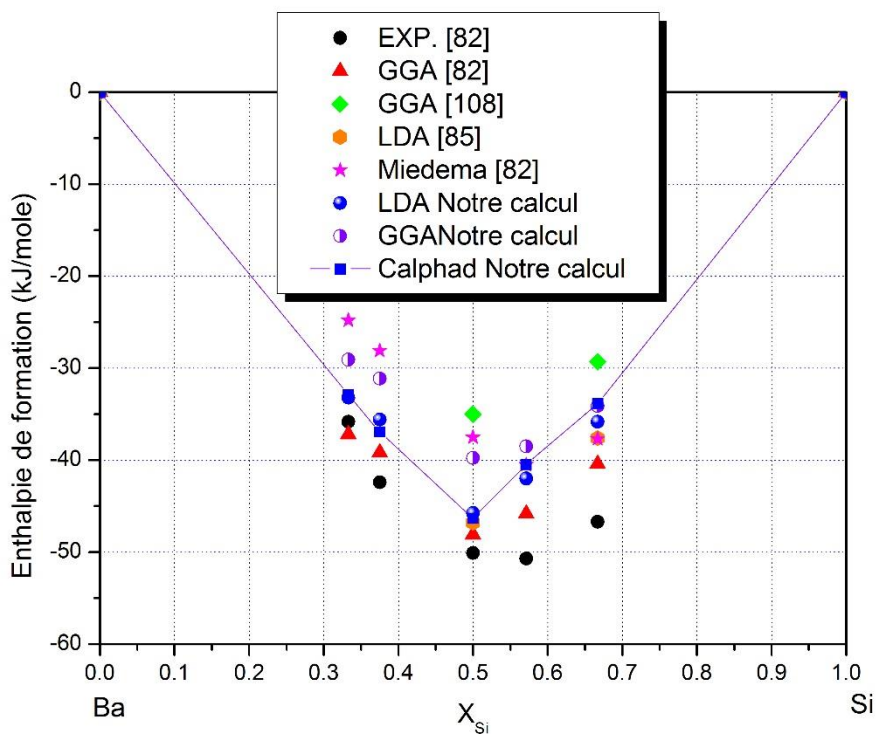


Figure 28: Enthalpie de formation des composés présents dans le diagramme de phases Ba-Si.

Tableau 14 : Températures et compositions des réactions invariantes du système Ba-Si.

Réaction	Type de réaction	Compositions respective des phases (x_{Cs})			T (K)	Référence
$L \leftrightarrow (Ba) + Ba_2Si$	Eutectic		0.11		903	[53]
		0	0.105	0.33	905.28	Notre calcul
$L \leftrightarrow Ba_2Si$	Congruent		0.33		1153	[53]
			0.33		1161.9	Notre calcul
$L + Ba_2Si \leftrightarrow Ba_5Si_3$	Peritectic				1128	[53]
		0.33	0.375	0.385	1115.04	Notre calcul
$L \leftrightarrow Ba_5Si_3 + BaSi$	Eutectic		0.4		1098	[53]
		0.375	0.410	0.5	1095.88	Notre calcul
$L \leftrightarrow BaSi$	Congruent		0.5		1208	[53]
			0.5		1216.1	Notre calcul
$L \leftrightarrow BaSi + Ba_3Si_4$	Eutectic		0.525		1193	[53]
		0.5	0.506	0.571	1215.45	Notre calcul
$L \leftrightarrow Ba_3Si_4$	Congruent		0.571		1303	[53]
			0.571		1302.3	Notre calcul
$L \leftrightarrow Ba_3Si_4 + BaSi_2$	Eutectic		0.6		1288	[53]
		0.571	0.582	0.66	1299.68	Notre calcul
$L \leftrightarrow BaSi_2$	Congruent		0.66		1453	[53]
			0.66		1453	[54]
			0.66		1451.9	Notre calcul
$L \leftrightarrow BaSi_2 + (Si)$	Eutectic		0.83		1333	[53]
					1293	[54]
			0.742		1359	[108]
		0.66	0.745	1	1345	Notre calcul

Tableau 15 : Enthalpies de formation expérimentales et calculées des composés définis du système Ba-Si.

Compound	ΔH_f (kJ/mole)	Method	Reference
<i>Ba₂Si</i>	-37.2±0.4	GGA-PBE	[50]
	-35.8±7.0	Exp.	[50]
	-24.8	Miedema model	[50]
	-29.07901	GGA	Notre calcul
	-33.21445	LDA	Notre calcul
	-32.925	Calphad	Notre calcul
<i>Ba₅Si₃</i>	-39.2±0.3	GGA-PBE	[50]
	-42.4±5.2	Exp.	[50]
	-28.1	Miedema model	[50]
	-31.11988	GGA	Notre calcul
	-35.56451	LDA	Notre calcul
	-36.939	Calphad	Notre calcul
<i>BaSi</i>	-48.1±0.3	GGA-PBE	[50]
	-50.1±2.9	Exp.	[50]
	-35.0	GGA-PW91	[109]
	-46.8	LDA	[85]
	-37.5	Miedema model	[50]
	-39.76809	GGA	Notre calcul
	-45.74635	LDA	Notre calcul
	-46.333	Calphad	Notre calcul
<i>Ba₃Si₄</i>	-45.8±0.3	GGA-PBE	[50]
	-50.7±3.1	Exp.	[50]
	-40.5	Miedema model	[50]
	-38.49112	GGA	Notre calcul
	-41.99709	LDA	Notre calcul
	-40.462	Calphad	Notre calcul
<i>BaSi₂</i>	-40.4±0.2	GGA-PBE	[50]
	-46.7±3.5	Exp.	[50]
	-29.3	GGA-PW91	[108]
	-37.6	LDA	[58]
	-37.7	Miedema model	[50]
	-34.09522	GGA	Notre calcul
	-35.82094	LDA	Notre calcul
	-33.856	Calphad	Notre calcul

Conclusion générale

Dans la présente investigation, en utilisant les calculs Ab-initio basés sur la méthode (PAW), dans le cadre de la DFT et moyennant le code de calcul ABINIT, nous avons étudié le système Ba-Si. Notre contribution débute à partir du deuxième chapitre où le point de départ était la génération des données atomiques nécessaires pour nos calculs. Dans le troisième chapitre et afin de vérifier leurs fiabilités, nous avons comparé nos résultats concernant le calcul des paramètres de maille ainsi que le bulk modulus avec les résultats expérimentaux et les données théoriques qui se sont avérés satisfaisantes pour les cinq composés de système Ba-Si.

Dans le quatrième chapitre, on a exploré la structure cristalline des polymorphes $BaSi_2$ à haute pression où Les coefficients d'élasticités C_{ij} ainsi que d'autre propriétés élastiques du cristal incluant le bulk modulus B_0 et sa première et seconde dérivée (B', B''), le module de Yong (E) et finalement le coefficient de poisson (ν) sont calculés. On a montré que le système $BaSi_2$ a trois phases à haute pression. Nos résultats concernant la transition de phase $oP24 \rightarrow cp12 \rightarrow hP3$ sont en accord avec les données expérimentales dans cet ordre de transition. On a trouvé aussi que la nouvelle phase avec la structure $hP12$ prédite apparait à 6.88 GPa en concordance avec le résultat expérimental de Nishii *et al.* Il ressort que cette dernière phase est la plus stable parmi les trois structures de Laves étudiées.

Dans le cinquième chapitre, en utilisant le code Gibbs2 on traite l'effet de la pression et de la température à travers les équations d'état $E(V)$. L'effet de la température est traité dans le cadre du modèle de Debye-Gruneisen ce qui nous a permis de faire une étude des propriétés thermodynamiques des trois polymorphe du composé $BaSi_2$ comme la capacité calorifique C_p , C_v , l'entropie S et l'enthalpie.

Finalement, dans le dernier chapitre une nouvelle topologie du diagramme, basée sur les résultats des calculs ab-initio, a été proposée et modélisée par la méthode CALPHAD et qui corrobore parfaitement au diagramme expérimentale proposé par Pani et Palenzona [53].

Références

- [1] P. Hassen, *Physical metallurgy*, Cambridge University press, 1978.
- [2] J. .. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, 1999.
- [3] P. Hehnberg et W. Kohn, *Phys. Rev .B*, vol. 163, p. 864, 1964.
- [4] A. Schrodinger, *Ann Physik*, vol. 79, p. 361, 1926.
- [5] W. Kohn et L. Sham, *Phys. Rev .A*, vol. 140, p. 1133, 1965.
- [6] J. Oppenheimer et M. Born, *Ann. Physik*, vol. 87, p. 457, 1927.
- [7] J. Slater, *Phys. Rev*, vol. 34, p. 1293, 1929.
- [8] L. Thomas, *Cambridge Philos.Soc*, vol. 23, p. 542, 1927.
- [9] E. Fermi, *Z. Phys*, vol. 48, p. 73, 1928.
- [10] C. Frayret, PhD thesis, Univesite de BORDEAUX, 2004.
- [11] A. Becke, *Phys .Rev .A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [12] L. Sham et W. Kohn, *Phys.Rev*, vol. 561, p. 145, 1966.
- [13] D. Langreth et M. Mehl, *Phys. Rev .B*, vol. 28, p. 1809, 1983.
- [14] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha et Erratum, *Phys .Rev .Lett*, vol. 82, p. 5179, 1999.
- [15] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, *Phys .Rev .Lett*, vol. 82, p. 2544, 1999.
- [16] A. Backe et D. Yarkonoy, in *modern Electronic Structure Theory*, Singapore: World Scientific, 1995.
- [17] R. Neumann, R. Nobes et N. Handy, *Mol .Phys*, vol. 1, p. 87, 1996.
- [18] A. Becke, *J .Chem .Phys*, vol. 98, p. 1372, 1993.
- [19] C. Lee, W. Yang et R. Parr, *Phys .Rev B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [20] S. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *C .J .Phys*, vol. 58, p. 1200, 1980.
- [21] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski et M. Frisch, *Phys .Rev .B*, vol. 98, p. 11632, 1993.
- [22] J. Paier, M. Marssman et G. Kressen, *J .Chem .Phys*, vol. 127, p. 24103, 2007.

-
- [23] A. Mattsson, R. Armiento, J. Paire, G. Kresse et J. Wills, *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 84714, 2008.
- [24] R. Armiento et A. Mattsson, *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 85108, 2005.
- [25] R. Armiento et A. Mattsson, *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 165117, 2002.
- [26] W. Kohn et A. Mattsson, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 3487, 1998.
- [27] A. Khein, D. Singh et C. Umrigar, *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 4105, 1995.
- [28] S. Kurth, J. Perdew et P. Blaha, *Inter. J. of Q. Chem.*, vol. 75, p. 889, 1999.
- [29] A. Mattson, R. Armiento, J. Paire, G. Kresse, J. Wills et T. Mattson, *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 84714, 2008.
- [30] R. Wattsson et M. Weinert, *Phys. Rev. B*, vol. 30, p. 1641, 1984.
- [31] R. Martin, *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, 1993.
- [32] X. Gonze, G. Rignanese, M. Varstraete, J. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J. Raty, V. Olevano, F. Burneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. Hamann et D. Allan, *Z. Kristallog.*, vol. 220, p. 558, 2005.
- [33] X. Gonze, J. Beuken, R. Caracas, F. Datraux, M. Fuchs, G. Rignanese, L. Sindic, M. Varstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Raty et D. Allan, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 478, 2002.
- [34] K. Monkhorst et J. Pack, *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [35] N. Mermin, *Phys. Rev. A*, vol. 137, p. 1441, 1965.
- [36] M. Methfessel et A. Paxton, *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 3616, 1989.
- [37] N. Marzari, PhD thesis, University of Cambridge, 1996.
- [38] W. Pickett, *Computer Physics Report*, vol. 9, p. 115, 1989.
- [39] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 7892, 1990.
- [40] O. Andersen, *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 3060, 1975.
- [41] J. Slater, *Quantum theory of molecules and solids*, 1965.
- [42] J. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [43] N. Holzwarth, A. Tackett et G. Mathews, *Computer Physics Communications*, vol. 135, p. 329, 2001.

-
- [44] J. Perdew et Y. Wang, *Phys .Rev .B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [45] D. Ceperley et B. Alder, *Phys .Rev .Lett*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [46] J. Perdew, K. Burck et M. Ernzerhof, *Phys .Rev .Lett*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [47] F. Murnaghan, *Am ,J ,Math*, vol. 49, p. 235, 1937.
- [48] T. Kenich, *Phys .Rev .B*, vol. 50, p. 16238, 1994.
- [49] B. Atdev, V. Grin, A. Slakov et V. Chalaya, *Inorg .Mater*, vol. 23, p. 1835, 1987.
- [50] G. Baludcci, S. Brutti, A. Ciccioi, G. Trionfetti, A. Palenzona et M. Pani, *Intermetallics*, vol. 16, p. 1006, 2008.
- [51] J. Donohu, *the Structure of Elements*, New York: Wiley and Sons Inc, 1974.
- [52] A. Kitano, K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh et A. Shintani, *Phys .Rev .B*, vol. 64, p. 45206, 2001.
- [53] M. Pani et A. Palenzona, *Journal of alloys and Compounds*, vol. 454, p. L1, 2008.
- [54] T. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, ASM International, 1990.
- [55] Y. Djaballah, PhD thesis, Batna University, 2005.
- [56] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling et B. Flannery, *Numerical recipes the art of scientific computing*, Cambridge University Press .third edition, 2007.
- [57] D. J et J. Donohu, *the structure of the elements*, New York: Wiley and Sons Inc, 1974.
- [58] G. Bruzzone et A. Franceschi, *J .Less-Common Met*, vol. 57, p. 201, 1978.
- [59] L. Escamilla et E. Corbett, *J .Solid Stat .Chem*, vol. 159, p. 149, 2001.
- [60] B. Eisenmann, K. Janzon, H. Schafer et A. Weiss, *Z .Naturforsch .B*, vol. 24, p. 457, 1969.
- [61] A. Widera et H. Schafer, *Z . Naturforsh .B*, vol. 31, p. 1434, 1976.
- [62] R. Nesper, F. Zucher et Kristallogr, *New Cryst .Struct*, p. 214, 1999.
- [63] D. Migas, V. Shaposhnikov et V. Borisenko, *Phys .Staut .Solidi. B*, vol. 244, p. 2611, 2007.
- [64] F. Merlo et M. Fornasini, *J .Less-Common Met*, vol. 13, p. 603, 1967.
- [65] G. Y, U. Aydmir, A. Ormeci, H. Borrmann, F. Zurcher, B. Uslu, T. Goebel, W. Schnelle, P. Simon, W. Carrillo, F. Haarmann, M. Baitinger, R. Nesper et H. Von Schneiring, *Z .Anorg .Chem*, vol. 634, p. 1651, 2008.

- [66] H. Shafer, K. Janzon, A. Weiss et Angew, *Chem .Int .Ed .Engl*, vol. 2, p. 393, 1963.
- [67] K. Janzon, H. Schafer et A. Weiss, *Z .Anorg .Allg .Chem*, vol. 87, p. 372, 1970.
- [68] K. Janzon, H. Schafer et A. Weiss, *Angew .Chem .Int .Ed .Engl*, vol. 4, p. 245, 1970.
- [69] J. Evers, G. Oehlinger et A. Weiss, *Angew .Chem .Int .Ed .Engl*, vol. 17, p. 538, 1978.
- [70] E. Gladyshevskii et Dropov, *Akad .Nauk .Ukr .RSR*, vol. 2, p. 209, 1964.
- [71] J. Evers, G. Oehlinger et A. Weiss, *Angew .Chem .Int .Ed .Engl*, vol. 16, p. 659, 1977.
- [72] M. Imai et T. Hirano, *J .Alloys .Compd*, vol. 224, p. 111, 1995.
- [73] M. Imai, K. Hirata et T. Hirano, *Physica C*, vol. 245, p. 12, 1995.
- [74] M. Imai et T. Hirano, *Phys .Rev .B*, vol. 58, p. 18, 1998.
- [75] T. Mizuno, K. Shoubu, T. Nishii, K. Nakamura, Y. Mori, K. Takarabe et M. Imai, «Proc .20th int Conf. on AIRAPT,» Karlsruhe ,Germany, 2005.
- [76] T. Nishii, T. Mizuno, Y. Mori, K. Takarabe, M. Imai et S. Kohara, *Phys .Status .Solidi B*, vol. 244, p. 270, 2007.
- [77] H. Boudierba, *J .Alloys .Compd*, vol. 550, p. 109, 2013.
- [78] C. Carzola et D. Errandonea, *Phys .Rev .B*, vol. 81, p. 104108, 2010.
- [79] C. Carzola, D. Errandonea et E. sola, *Phys .Rev .B*, vol. 80, p. 64105, 2009.
- [80] J. Nye, *Physical properties of crystals :Their representation by tensors and matrices*, Oxford University Press, 1985.
- [81] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, 1996.
- [82] G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccioi, G. Trionfetti, A. Palenzona et M. Pani, *Intermetallics*, vol. 16, p. 1006, 2008.
- [83] J. Donohu, *The Structure of the Elements*, New York: Wiley and Sons Inc, 1974.
- [84] [En ligne]. Available: <http://elk.sourceforge.net>.
- [85] A. Kitano, K. Moriguchi, M. Munetoh et A. Shintani, *Phys .Rev .B*, vol. 64, p. 45206, 2001.
- [86] H. Boudierba, *J .Alloys .Compd*, vol. 550, p. 109, 2013.
- [87] G. Kalpana, B. Palanivel et M. Rajagopalan, *Phys .Rev .B*, vol. 50, p. 12318, 1994.
- [88] Y. Ma, A. Oganov, Z. Li, Y. Xie et J. Katakoski, *Phys .Rev .Lett*, vol. 102, p. 65501, 2009.

-
- [89] W. Voight, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner ,Leipzig, 1910.
- [90] A. Reuss et Z. Angew, *Math .Mech*, vol. 9, p. 49, 1929.
- [91] G. Grimvall, Thermophysical properties of materials, Pergamon press, 1999.
- [92] N. Ashcroft et N. Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers, 1976.
- [93] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Perez et V. Luana, 2011.
- [94] S. Wei et M. Chou, *Phys .Rev .Lett*, vol. 69, p. 2799, 1992.
- [95] G. Bozzolo, R. Noeber et P. Adel, Applied computational materials modeling, Springer, 2007.
- [96] X. Gonze, D. Allan et M. Teler, *Phys .Rev .Lett*, vol. 68, p. 3603, 1992.
- [97] L. Girifalco, Statistical mechanics of solids, Oxford University press, 2000.
- [98] C. Slater, Introduction to chemical physics, Mc-Graw-Hill, 1939.
- [99] J. Dugdale et D. McDonald, *Phys .Rev*, vol. 89, n° 1832, 1953.
- [100] L. Vocadlo, J. Poirier et G. Price, *Am .Mineralog*, vol. 85, p. 390, 2000.
- [101] N. Mermin, *Phys .Rev .A*, vol. 137, p. 1441, 1965.
- [102] C. Wolverton et V. Ozolins, *Phys .Rev .Lett*, vol. 86, p. 5518, 2001.
- [103] H. Boudarba et R. Beddiaf, *Modern Physics Letter B*, vol. 28, p. 1450080, 2014.
- [104] M. Hillert, Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, their thermodynamic basis, Cambridge University Press, 1998.
- [105] A. Dinsdale, *CALPHAD*, vol. 15, p. 317, 1991.
- [106] O. Redlich et A. Kister, *Ind .Eng .Chem*, vol. 40, p. 345, 1948.
- [107] I. Obinata, Y. Takéuchi, K. Kurihara et M. Watanabe, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, vol. 28, p. 568, 1964.
- [108] B. Righalin, V. Prokofieva, L. Pavlova et Y. Sokolov, *CALPHAD*, vol. 34, p. 196, 2010.
- [109] I. Imai et A. Watanabe, *Intermetallics*, vol. 10, p. 333, 2002.

Résumé :

Ce travail est basé sur une démarche d'investigation sur les lois fondamentales de *la mécanique quantique et de la physique statistique* et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part. Comme notre recherche se porte à l'échelle atomique d'un système à plusieurs corps (cristal constitué d'électrons et de noyaux) d'où l'intérêt de la mise en profit des *calculs abinitio* dans le cadre de la théorie de la *DFT* (density functional theory). Notre Système d'exemple s'est porté sur le choix des Siliciures à cause de leurs grands intérêts du point de vue géophysique, technologique et cristallographique.

Dans la première partie, notre contribution est portée sur l'étude du Système Ba-Si moyennant le code Abinit basé sur la méthode *PAW* et selon les deux approximations *GGA* et *LDA*. Une étude à 0 K a permis d'obtenir les propriétés structurales et énergétiques des différents composés. L'état fondamental a été déterminé en confirmant plusieurs phases.

En revanche, dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité structurelle du composé *BaSi₂* sous l'effet de la pression. Les équations d'état de trois polymorphes connus du *BaSi₂* et les quatre structures candidates sont calculées avec leurs paramètres structuraux et leurs enthalpies de formation. Un nouveau polymorphe non encore rapporté expérimentalement, s'avère plus stable que toutes les autres structures à haute pression et 0 K, il correspond au type *MgZn₂ (h)* une structure hexagonale avec le symbole de Pearson *hp12* (space group : P63/mmc). Les coefficients de rigidités B_{ij} ainsi que les propriétés élastiques comprenant le bulk modulus B_0 et ses première et seconde dérivées (B' , B''), le module de *Yong* (E) et le coefficient de *Poisson* (ν) sont calculés en utilisant la méthode contraintes-déformation.

Enfin, dans la dernière partie une nouvelle modélisation CALPHAD est présentée en tenant compte des résultats ab-initio ayant abouti à un diagramme de phase en parfaite concordance avec le diagramme expérimental.

Mots clés : ab-initio, DFT, ABINIT, Ba-Si, diagramme de phase, thermodynamique, CALPHAD

Abstract:

This work is based on an investigative approach on the fundamental laws of quantum mechanics and statistical physics and makes it possible to establish formal link between the structure at the atomic scale on one hand and the macroscopic properties on the other hand. As our research goes on an atomic scale of a system to several bodies (crystal made of electrons and nuclei) it would be interesting to develop the abinitio calculations under the theory of DFT (density functional theory). Our example system has focused on the choice of Silicides because of their great interest for the geophysical, technological and crystallochemical point of view.

In the first part, our contribution is related to the study of the Ba-Si system through the Abinit code, based on the PAW method and by using both LDA and GGA approximations. A study at 0 K made it possible to obtain structural and energetic properties of the different compounds. The fundamental state was given by confirming several phases.

In the second part we were interested in studying the structural stability of $BaSi_2$ composed under pressure effect. The equations of state of the three known polymorphs $BaSi_2$ and the four candidate structures are calculated with their structural parameters and formation enthalpies. A new polymorph not yet reported experimentally, is more stable than all the other structures with high pressure and 0 K, it is $MgZn_2$ (*h*)-*type* which is an hexagonal structure with the Pearson symbol ***hP12*** (**space group: P63 / mmc**). The coefficients of rigidities B_{ij} as well as the elastic properties including the bulk modulus B_0 and its first and second derived (B' , B''), the module of *Yong* (E) and the *Poisson's ratio* (ν) are calculated by using the stress-strain method.

Finally, in the last part a new modelling CALPHAD is presented using the abinitio results having leads to a diagram of phase in agreement with the experimental diagram.

Keywords:

ab-initio, DFT, ABINIT, Ba-Si, phase diagram, thermodynamics, CALPHAD

ملخص :

تستند هذه الأطروحة على تحقيق منهجي مبني على القوانين الأساسية لميكانيكا الكم والفيزياء الإحصائية، حيث يضع روابط هيكلية و رسمية على المستوى الذري من جهة، والخصائص الماكروسكوبية من الجهة الآخر. بما أن بحثنا مقتصر على المقياس الذري للأنظمة المتعددة الأجسام (بما أن البلور أو الكريستال مكون من مجموعة من الإلكترونات والأنوية) مما وجه تركيزنا وأبحاثنا على الحسابات الأولية داخل الإطار العام لنظرية دالة الكثافة (density functional theory) DFT. وكتطبيق لأبحاثنا فقد ركزنا اهتمامنا على السيليسيدات أهميتها الكبيرة من وجهة النظر الجيوفيزيائية والتكنولوجية والكريستالوكيميائية.

في الجزء الأول من بحثنا، مساهمتنا كانت مقتصرة على دراسة النظام Ba-Si وذلك باستخدام برنامج Abinit الذي يعمل على أساس طريقة PAW باستخدام التقريبيان LDA و GGA. دراستنا كانت مقتصرة على درجة حرارة 0 K (الصفير المطلق) مكنتنا من معرفة الخصائص الهيكلية و الطاقوية لمختلف المركبات، حيث تم تحديد الحالة الأساسية مع التأكيد على وجود الأطوار الأخرى.

أما فيما يخص الجزء الثاني من بحثنا فقد ركزنا جهدنا على دراسة الاستقرار البنيوي للمركب $BaSi_2$ تحت تأثير الضغط. حيث قمنا بحساب معادلات الحالة للأطوار الثلاثة المعروفة للنظام $BaSi_2$ زيادة على ذلك قمنا بحساب معادلات الحالة وكذا الخصائص البلورية و طاقة تشكيل أربعة أطوار مرشحة في دراستنا. حيث اكتشفنا وجود طور مستقر جديد لم يتم نشره أو دراسته تجريبيا، تحت تأثير الضغط العالي ودرجة حرارة (الصفير المطلق). يبدو ذا بنية من نوع $MgZn_2$ (h)-type أي سداسي البنية تحت رمز Pearson $hP12$ (space group: P63 / mmc). ثم قمنا بحساب معاملات المرونة B_{ij} وكذا المعامل B_0 بما في ذلك مشتقه الأول و الثاني (B', B'') وكذلك معامل $Yong$ (E) وكذلك معامل $Poisson$ (ν) باستخدام طريقة الإجهاد و التوتر.

أخيرا في الجزء النهائي من بحثنا قمنا بمحاكاة CALPHAD أين أخذنا بعين الاعتبار نتائج الحسابات الأولية لنحصل في الأخير على مخطط للأطوار يطابق المخطط التجريبي.

الكلمات الدالة

, الديناميك الحراري CALPHAD (نظرية دالة الكثافة), مخطط الأطوار, Ba-Si, DFT, ABINIT, الحسابات الأولية,