

## Mémoire de Master

Présenté par :

- Mr. AIT HATRIT ALI

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

*Thème :*

### Étude par simulation atomistique des propriétés de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ )

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Prof. AIT AMOKHTAR Hakim	Physique	Président
Dr. REZOUALI Karim	Biologie	Examineur
Prof. BELABBAS Imad	Chimie	Encadreur

## **Remerciements**

Je remercie d'abord le bon dieu tout puissant, pour le don du savoir, et je le prie de me guider pour mieux l'acquérir et l'utiliser.

Puis, je tiens à confesser ma plus sincère gratitude envers ma famille, mes amis, mes camarades d'études, ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont assuré la tâche de ma formation. Notamment monsieur le professeur, I. BELABBAS pour, premièrement, sa qualité d'enseignement au sein de l'université A. MIRA de Bejaia et ensuite pour son soutien et bon encadrement dans le cadre de mon travail de fin de cycle. Je remercie également Mme. C .BELKOFI, pour sa présence et son aide technique, ainsi que messieurs le Prof. H. AIT AMOKHTAR et le Dr. K. REZOUALI, pour avoir accepté d'occuper respectivement les postes de président de jury et d'examineur de ce travail.

## **Dédicaces**

Je dédie ce travail d'abord à mes parents, mes frères et sœurs.

Mes amis

Mes camarades de formation universitaire

Les enseignants de tout mon parcours scolaire et universitaire

Et finalement, je le dédie à toute personne qui puisse un jour le lire, le critiquer ou y trouver une quelconque valeur.

**A. A**

## Sommaire

- Liste des abréviations
- Liste des Notations
- Liste des tableaux
- Liste des figures

I. Introduction générale .....	1
--------------------------------	---

### Chapitre I: Partie Théorique

I.1 Introduction.....	3
I.2 Propriétés physiques des polymorphes du carbonate de calcium .....	3
I.2.1 Propriétés structurales.....	3
I.2.2 Propriétés élastiques .....	9
I.2.2.1 Les contraintes.....	9
I.2.2.2 Les déformations .....	10
I.2.2.3 Elasticité linéaire .....	10
I.3 Modules Elastiques .....	14
I.3.1 Module de Compression (B) .....	14
I.3.2 Module de Cisaillement (G).....	15
I.3.3 Coefficient de Poisson ( $\nu$ ).....	16
I.3.4 Module de Young (E).....	16
I.4 Propriétés thermodynamiques.....	17
I.4.1 Energie de cohésion .....	17
I.4.2 Température de debye .....	17
I.4.4 Les Ondes acoustiques .....	18
I.5 Cadre de la théorie de la (DFT) .....	19
I.5.1 Equation de Schrödinger pour un système à N corps.....	19
I.5.2 Approximation de Born Oppenheimer (1927) .....	20
I.5.3 Méthode de Hartree-Fock .....	22
I.5.4 La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	24

I.5.4.2	Approximation de Kohn et Sham (1965) .....	27
I.5.4.3	Fonctionnelle d'échange et corrélations .....	30
I.5.4.4	Théorème de Bloch et application des bases d'ondes planes .....	31
I.5.4.5	Relaxation géométrique .....	34
I.5.4.5	Pseudo-potentiels.....	36
I.6	Conclusion .....	39
<b>Chapitre II: Simulation des propriétés de la calcite</b>		
II. 1.	Introduction .....	41
II. 2.	Méthodologie de calcul .....	41
II. 3.	Les paramètres de la maille cristalline .....	42
II. 3. 1.	Effet du pseudo-potential.....	43
II. 3. 1. 1.	Convergence par rapport à la grille des points-k .....	43
II. 3. 1. 2.	Convergence par rapport à l'énergie de coupure $E_{cut}$ .....	48
II. 3. 2.	Effet de la fonctionnelle d'échange et corrélations.....	52
II. 4.	Les propriétés élastiques.....	53
II. 4. 1.	Les constantes élastiques .....	53
II. 4. 2.	Les modules élastiques .....	60
II. 5.	Propriétés thermodynamiques .....	62
II. 5. 1.	Energie de cohésion .....	62
II. 5. 2.	Température de Debye .....	67
	Conclusion .....	66
	Conclusion générale .....	67
	Références bibliographiques	
	Résumé	

## **Liste des abréviations**

**DFT:** Density Functional Theory

**CASTEP:** Cambridge Serial total Energy Package

**BGFS:** Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

**LDA:** Approximation de la densité locale

**GGA:** Approximation du gradient généralisé

**PZ:** Perdew Zunge

**PBE:** Perdew Burk Ernzerhof

**1ZB:** Première Zone de Brillouin

## Liste des Notations

**a** : Paramètre de maille suivant l'axe x.

**c** : Paramètre de maille suivant l'axe z.

**$\alpha$**  : Angle de la maille entre l'axe y et z.

**$\gamma$**  : Angle de la maille entre l'axe x et y.

**Å** : Angström.

**$\sigma$**  : Contrainte.

**$\varepsilon$**  : Déformation.

**$C_{ij}$**  : Constantes élastiques.

**B** : Module de compression.

**G** : Module de cisaillement.

**$\nu$**  : Coefficient de Poisson.

**E** : Module de Young.

**$E_{\text{coh}}$**  : Énergie de cohésion.

**$\theta_D$**  : Température de Debye.

**$V_m$**  : Vitesse moyenne des ondes sonores.

**V** : Volume de la maille.

**Ry** : Rydberg.

**eV** : Electron Volte.

**$E_{\text{cut}}$**  : Energie de coupure.

**$\delta_{\text{max}}$**  : Amplitude de déformation maximale.

**$N_p$**  : Nombre des points du fit parabolique.

**T** : Température.

**P** : Pression.

**K** : Kelvin.

**m** : masse de l'électron.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1:</b> Répartitions des atomes dans la structure rhomboédrique de la $\text{CaCO}_3$ calcite dans l'espace tridimensionnel .....	3
<b>Tableau I. 2:</b> Répartitions des atomes dans la structure orthorhombique de la $\text{CaCO}_3$ Aragonite dans l'espace tridimensionnel .....	6
<b>Tableau I. 3:</b> Notation matricielle de Voigt .....	11
<b>Tableau I. 4:</b> Les valeurs expérimentales des constantes élastiques de la calcite dans les conditions normales de température et de pression .....	13
<b>Tableau I. 5:</b> Les constantes d'élasticités expérimentales de l'Aragonite .....	13
<b>Tableau I. 6:</b> Les modules élastiques expérimentaux de la calcite .....	17
<b>Tableau I. 7:</b> Certaines fonctionnelle d'échanges et corrélation, utilisées lors de la résolution de l'équation de Kohn-Sham .....	30
<b>Tableau II. 1:</b> Les paramètres de maille et le groupe d'espace de la calcite.....	42
<b>Tableau II. 2:</b> Les valeurs des paramètres de maille de la calcite en fonction de différentes grilles de points-k et pour un pseudo-potentiel Ultra-soft ( $E_{\text{cut}} = 30 \text{ Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE.....	44
<b>Tableau II. 3:</b> Les valeurs des paramètres de maille de la calcite en fonction de différentes grilles de points-k et pour un pseudo-potentiel Norm-concerving ( $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ ) et la fonctionnelle GGA-PBE.....	45
<b>Tableau II. 4:</b> Les valeurs des paramètres de maille de la calcite pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel Ultra-soft et différentes valeurs de l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ).49	
<b>Tableau II. 5:</b> Les valeurs des paramètres de maille de la calcite pour un nombre de points-k réduites de 60 kg, un pseudo-potentiel Norm-concerving et différentes valeurs de l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ).....	49
<b>Tableau II. 6:</b> Les valeurs des paramètres de maille de la calcite Rhomboédrique calculées avec le pseudo potentiel Ultra soft, et l'écart par rapport aux valeurs expérimentales. ....	52
<b>Tableau II. 7:</b> Les valeurs des constants élastiques de la calcite en fonction du nombre de point du fit parabolique ( $N_P$ ). ....	55
<b>Tableau II. 8:</b> Les valeurs des constants élastiques en fonction de l'amplitude de déformation maximale ( $\delta_{\text{max}}$ ) .....	57
<b>Tableau II. 9:</b> Les valeurs des constantes élastique de la calcite pour une grille points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ), un pseudo-potentiel Ultra-soft, une fonctionnelle ( GGA-PBE ) et différentes énergies de coupure. ....	58

<b>Tableau II. 10:</b> Les valeurs des constantes élastiques de la calcite calculées avec un pseudo-potentiel ultra-soft et les deux fonctionnelles distinctes (GGA-PBE) et (LDA-PZ).....	60
<b>Tableau II. 11:</b> Les modules élastiques de la calcite calculés avec un pseudo-potentiel Ultra-soft. Pour $E_{\text{cut}}$ de convergence égale à 60Ry, $N_p$ égal à 4 et $\delta_{\text{max}} = 0.02$ .....	61
<b>Tableau II. 12:</b> Les énergies totales des atomes Ca, C, O, calculées pour différentes valeurs de la largeur de la cellule (L) en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE et un pseudo-potentiels Ultra-soft.....	63
<b>Tableau II. 13:</b> Energies de cohésion de la calcite calculées en fonction de la largeur (L) .....	64
<b>Tableau II. 14:</b> Variation des valeurs de l'énergie de cohésion de la calcite en fonction de différentes énergies de coupures, pour une largeur de la cellule $L = 15\text{\AA}$ , et la fonctionnelle GGA-PBE.....	65
<b>Tableau II. 15:</b> Les valeurs calculées des vitesses transversales $V_t$ , longitudinales $V_l$ et moyennes $V_m$ de la calcite avec les fonctionnelle LDA-PZ et GGA-PBE.....	67
<b>Tableau II. 16:</b> Les valeurs calculées des températures de Debye ( $\theta_D$ ) de la calcite avec les fonctionnelle LDA-PZ et GGA-PBE. ....	68

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> Illustration géométrique de la relation entre les systèmes d'axes trigonal et hexagonal .	4
<b>Figure I. 2:</b> Minéral de la $\text{CaCO}_3$ calcite	4
<b>Figure I. 3:</b> Maille cristalline Rhomboédrique de la calcite	5
<b>Figure I. 4:</b> Maille élémentaire de la calcite dans le système de coordonnées hexagonal	5
<b>Figure I. 5:</b> Minéral de la $\text{CaCO}_3$ aragonite	6
<b>Figure I. 6:</b> Maille orthorhombique primitive de l'aragonite	7
<b>Figure I. 7:</b> Minéral de la $\text{CaCO}_3$ vaterite	8
<b>Figure I. 8:</b> Maille conventionnelle orthorhombique centrée de la vaterite du modèle (le bail)	8
<b>Figure I. 9:</b> Composantes normales et tangentielles d'un tenseur contraintes	9
<b>Figure I. 10:</b> Schéma du cycle théorique de l'auto-cohérence proposé par Kohn et Sham	29
<b>Figure I. 11:</b> Schéma du principe de détermination de la géométrie d'équilibre	35
<b>Figure II. 1:</b> Evolution du paramètre de la maille $a(\text{Å})$ en fonction des grilles uniformes de points-k, avec un pseudo-potentiels ultra-soft ( $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE	46
<b>Figure II. 2:</b> Evolution du paramètre de la maille $\alpha(^{\circ})$ en fonction des grilles uniformes de points-k, avec un pseudo-potentiels ultra-soft ( $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE	46
<b>Figure II. 3:</b> Evolution du paramètre de maille $a(\text{Å})$ de la calcite en fonction du nombre des points-k pour un pseudo-potentiel Norm-concerving ( $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE	47
<b>Figure II. 4:</b> Evolution du paramètre de maille $\alpha(^{\circ})$ de la calcite en fonction du nombre des points-k pour un pseudo-potentiel Norm-concerving ( $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE	47
<b>Figure II. 5:</b> Evolution du paramètre de maille $a(\text{Å})$ de la calcite en fonction de $E_{\text{cut}}$ pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel ultra-soft	50
<b>Figure II. 6:</b> Evolution du paramètre de maille $\alpha(^{\circ})$ de la calcite en fonction de $E_{\text{cut}}$ pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel ultra-soft	50
<b>Figure II. 7:</b> Evolution du paramètre de maille $a(\text{Å})$ de la calcite en fonction de $E_{\text{cut}}$ pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel Norm-concerving	51
<b>Figure II. 8:</b> Evolution du paramètre de maille $\alpha(^{\circ})$ de la calcite en fonction de $E_{\text{cut}}$ pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel Norm-concerving	51
<b>Figure II. 9 :</b> Parabole typique de $U[\delta]$ montrant les point du fit parabolique ( $N_p$ ) correspondants aux valeurs égales et inferieures à $\delta_{\text{max}}$ adoptées.	54

<b>Figure II. 10:</b> Evolution des constantes élastiques $ C_{ij} $ de la calcite en fonction du nombre de points du fit parabolique.....	56
<b>Figure II. 11:</b> Evolution des $ C_{ij} $ la calcite en fonction de l'amplitude de déformation maximale .....	57
<b>Figure II. 12:</b> Evolution des constantes élastiques $ C_{ij} $ de la calcite en fonction de l'énergie de coupure avec une fonctionnelle GGA-PBE et un pseudo-potential Ultra-soft. ....	59
<b>Figure II. 13 :</b> Simulation de l'atome unique dans un cube de largeur L (Å).....	63
<b>Figure II. 14:</b> Evolution de $E_{coh}$ en fonction de L pour la fonctionnelle GGA-PBE. ....	64
<b>Figure II. 15:</b> Evolution de l'énergie de cohésion de la calcite en fonction de différentes énergies de coupures, pour une largeur de la cellule $L=15\text{Å}$ , et la fonctionnelle GGA-PBE. ....	66

## **Introduction générale**

## I. Introduction générale

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est un minéral très répandu sur notre planète, il présente environ 7% de la croûte terrestre [1]. Dans la nature, le  $\text{CaCO}_3$  se forme par précipitation géologique ou biologique. Ainsi le  $\text{CaCO}_3$  se trouve comme minéral dans les roches sédimentaires, dans stalactites et les geysers [2,3] ou aussi comme matériau biogénique, composant principal dans les tissus de protection de certains êtres vivants.

La cristallisation du carbonate de calcium sous différentes conditions thermodynamiques marque l'existence de différentes structures cristallines de ce dernier à son état solide [4]. On y définit donc, principalement, trois polymorphes ayant des propriétés physico-chimiques distinctes : la calcite, la vaterite et l'aragonite [5]. La calcite est le polymorphe le plus abondant sur terre et cela grâce à sa grande stabilité dans les conditions thermodynamiques ambiantes. L'aragonite est très abondante parmi les biomatériaux, avec une faible stabilité comparativement à celle de la calcite. La vaterite est la forme la plus instable du  $\text{CaCO}_3$ , par conséquent elle est la moins abondante dans la nature [4].

En plus de son existence naturelle, le carbonate de calcium est produit aux laboratoires de recherches, ou en masse dans des usines pour des fins industrielles. En effet les différentes formes du  $\text{CaCO}_3$  sont utilisées dans des domaines variés qui peuvent aller de l'alimentaire, le pharmaceutique ainsi que le domaine biomédical [7]. Parmi les applications on peut citer : l'utilisation de la poudre blanche comme charges dans l'industrie du papier ou bien pour la désinfestation des vins [6], l'exploitation de la couleur de l'aragonite dans la bijouterie, l'incorporation de particules de la calcite dans des produits de construction, l'utilisation en verrerie et en métallurgie, ou même dans la matière plastique et caoutchouc [8].

Les matériaux ont caractérisé les différentes ères de l'histoire humaine, autrefois manipulés à l'échelle macroscopique, il est de nos jours possible et même indispensable d'étudier le comportement à l'échelle atomique des matériaux, afin de prévoir des applications pratiques et utiles de ces derniers. De nombreuses théories de la physique du solide, ont permis d'expliquer de manière plus au moins exacte ce comportement, qui se traduit à l'échelle macroscopique à travers les différentes propriétés physiques. Les avancées dans le domaine de la micro-informatique ont de leur part rendu les calculs approchés de ces propriétés une réalité concrète.

En simulation atomistique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est l'une des méthodes robustes, les plus simples à mettre en œuvre. Cette méthode est applicable à des systèmes variés, comme elle offre la possibilité de prédire et d'étudier des systèmes encore non existants.

Dans le présent travail nous avons fait l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du polymorphe le plus stable, dans les conditions ambiantes de pression et de température, du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), à savoir la calcite. Nous avons ainsi réalisé un ensemble de simulations atomistiques, basées sur la DFT, en utilisant le code CASTEP.

Ce travail est présenté en deux parties, une première partie qui comporte un rappel sur l'état de l'art concernant la calcite ainsi que les autres polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ . Par ailleurs cette même partie comporte une description du cadre théorique sur lequel est basée la DFT. La deuxième partie est plutôt pratique, dans laquelle les résultats obtenus y sont interprétés, évalués et comparés.

# **Chapitre I : Partie Théorique**

## I. 1 Introduction

Le carbonate de calcium se développe d'une façon naturelle ou synthétique, par le processus de précipitation géologique ou de la bio-minéralisation. Aussi connu sous l'appellation pierre à chaux, elle est utilisée comme matière première (marbre), charges minérales, source d'apport du calcium ou encore pour régulation du PH. Le  $\text{CaCO}_3$  suscite donc un intérêt industriel et scientifique majeur, rassemblant ainsi plusieurs disciplines dans l'étude de ces propriétés et applications.

## I. 2 Propriétés physiques des polymorphes du carbonate de calcium

### I. 2. 1 Propriétés structurales

Le carbonate de calcium anhydre se trouve principalement sous forme de trois polymorphes. Ce phénomène est dû aux différentes conditions thermodynamique ( $T^\circ$  et  $P$ ) de cristallisation.

#### a) La calcite

La calcite se forme par précipitation géologique et présente environs 22% des roches sédimentaires (craie, calcaire) de la croûte terrestre [2]. Autrefois connue sous le nom scientifique de spath calcaire ou chaux carboné [4], la calcite est la structure de la  $\text{CaCO}_3$  la plus stable thermodynamiquement. Sa formation à de faibles températures la rends plus sujet à des impuretés, ce qui lui doit certains changements de couleur (ex. elle est de nature transparente lorsque à l'état pure, mais varie vers une couleur rose avec la présence de particules de manganèse) [9]. Outre ces applications dans la papeterie ou la construction, la calcite a des propriétés optiques de double réfraction en réponse à des rayons de lumière (biréfringence).

La calcite cristallise dans le système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique avec un groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Ses paramètres de maille cristallin sont:  $a = 6.361 \text{ \AA}$ , et  $\alpha = 46,6^\circ$  [3].

La calcite est constituée d'une alternance d'ions le long de l'axe  $c$ , de sorte que les atomes O forment un triangle équilatéral dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  [3]. Les coordonnées des atomes dans la maille primitive de la calcite sont reportées dans le tableau I.1.

**Tableau I. 1:** La répartition des atomes dans la structure rhomboédrique de la  $\text{CaCO}_3$  calcite dans l'espace tridimensionnel [4].

	x	y	z
Ca	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.25
O	0.245	0.00	0.25

Il existe une relation entre les deux bases d'axes des deux systèmes de coordonnées, trigonal et hexagonal. Cela permet de déduire les relations vectorielles entre les paramètres de la maille rhomboédrique primitive et ceux de la maille conventionnelle hexagonale. Si l'on note les paramètres de la maille hexagonale par  $a_H$  et  $c_H$  et celui de la maille Rhomboédrique  $a_R$ , les relations sont données par les matrices de passage suivantes [10].

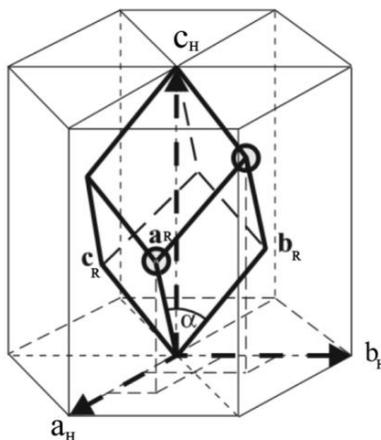
$$(a) \quad \begin{pmatrix} a_R \\ a_R \\ a_R \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{2} & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_H \\ a_H \\ c_H \end{pmatrix} \quad (b) \quad \begin{pmatrix} a_H \\ a_H \\ c_H \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ a_R \\ a_R \end{pmatrix}$$

Avec, (a) est la matrice de passage du système hexagonal vers le système trigonal et (b) correspond à la matrice du passage inverse.

Les équivalences entre les paramètres des mailles sont déduits à partir des matrices de passages ;

$$a_H = 2a_R \sin \frac{\alpha}{2}, \quad c_H = a_R (\sqrt{3 + 6 \cos \alpha}), \quad a_R = \frac{1}{3} (\sqrt{3 a_H^2 + c_H^2}), \quad \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3 a_H}{2\sqrt{3 a_H^2 + c_H^2}}$$

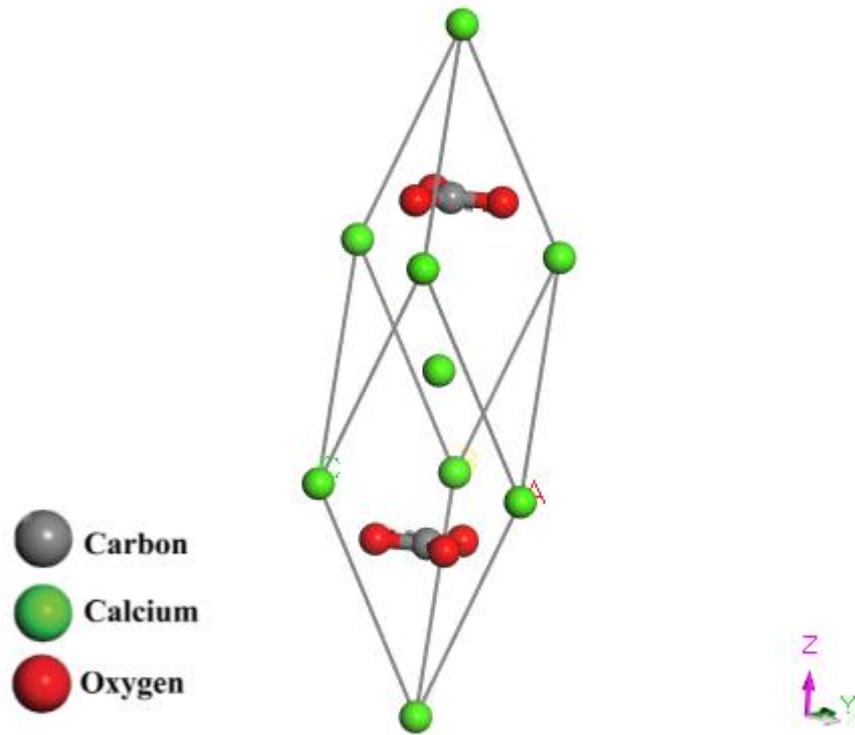
Suite à cette relation, on peut définir la structure de la calcite dans un système hexagonal, avec les paramètres de maille suivants,  $a = 4.991 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.068 \text{ \AA}$  avec  $\alpha = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [2].



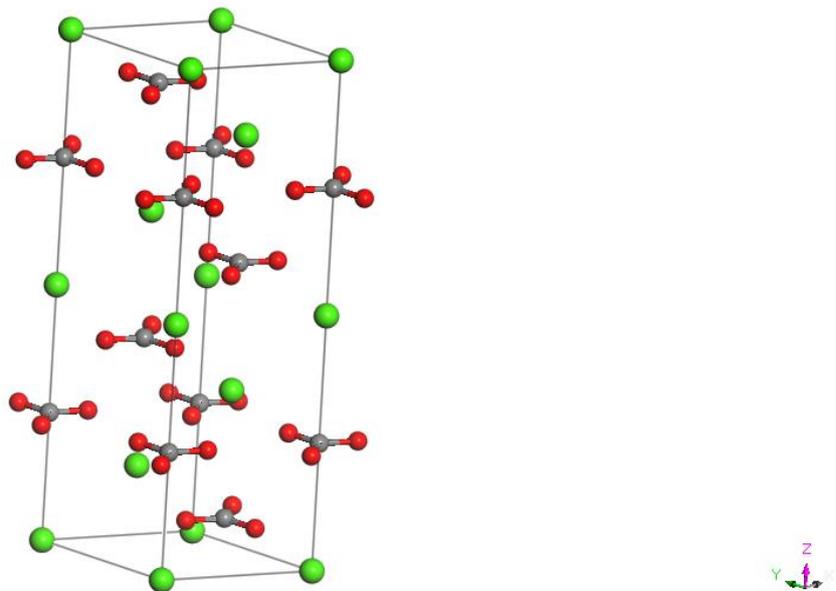
**Figure I. 1:** Illustration géométrique de la relation entre les systèmes d'axes trigonal et hexagonal [10].



**Figure I. 2:** Minéral de la  $\text{CaCO}_3$  calcite [11].



**Figure I. 3:** Maille cristalline Rhomboédrique de la calcite [12].



**Figure I. 4:** Maille élémentaire de la calcite dans le système de coordonnées hexagonal [12].

## b) Aragonite

L'aragonite cristallise dans le système orthorhombique [9] avec un groupe d'espace Pmcm, dont la maille cristalline primitive est caractérisée par les paramètres suivants :

$$a = 4.94 \text{ \AA}, b = 7.94 \text{ \AA} \text{ et } c = 5.72 \text{ \AA} \text{ [3].}$$

Cette forme allotropique du  $\text{CaCO}_3$  se forme sous des conditions de température très élevée [9], faisant d'elle la phase la plus pure par comparaison à la calcite et la vaterite. Découvert en Espagne dans la région d'Argon, d'où il tient le nom, ce polymorphe hautement instable se développe essentiellement par processus de bio-minéralisation et rarement par la précipitation géologiques, elle rentre dans la composition de divers coquillages de mollusques, nacre et corail.

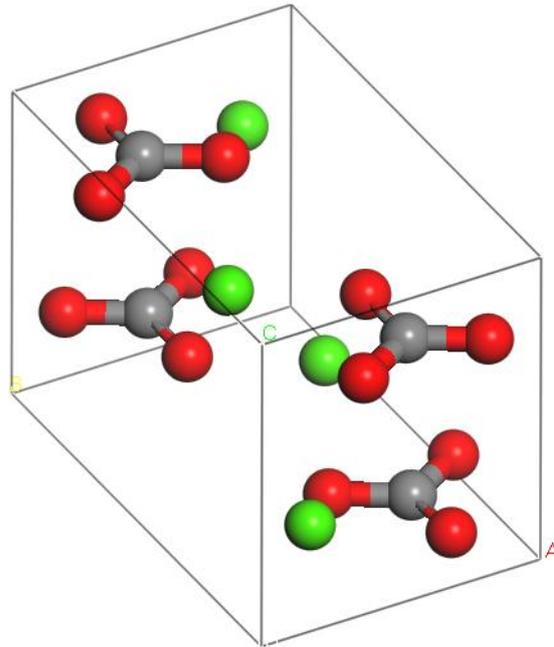
L'aragonite est formée d'un empilement de plans d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  séparés par deux plans triangulaires de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  [3], Les coordonnées des atomes dans la maille primitive de l'aragonite sont reportées dans le tableau I.2.

**Tableau I. 2:** répartitions des atomes dans la structure orthorhombique de la  $\text{CaCO}_3$  Aragonite dans l'espace tridimensionnel [4].

	x	y	z
Ca	0.25	0.415	0.7597
C	0.25	0.7622	-0.0862
O <sub>1</sub>	0.25	0.9225	-0.0962
O <sub>2</sub>	0.4736	0.081	-0.0862



**Figure I. 5:** Minéral de la  $\text{CaCO}_3$  aragonite [11].



**Figure I. 6:** Maille orthorhombique primitive de l'aragonite [12].

### c) La vaterite

La vaterite fut Découverte en 1897, par le métallurgiste A. Vater, qui l'appela  $\mu\text{-CaCO}_3$ , avant que Meigen lui donne le nom de la vaterite en 1911. Elle est observé principalement dans les la composition de certains coquillages d'escargots [3].

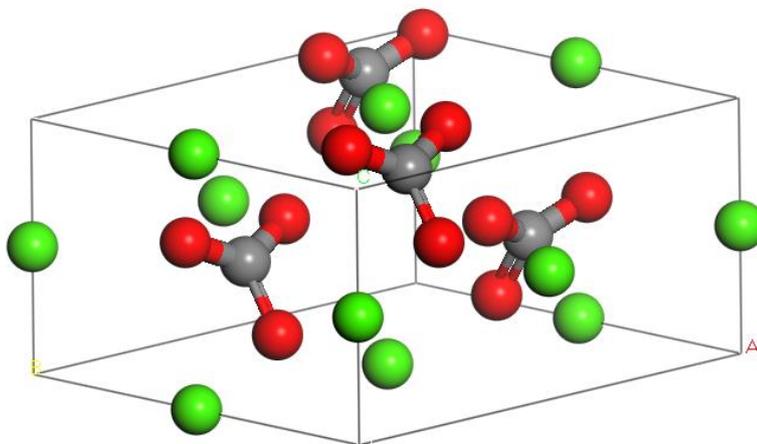
Ce polymorphe est connu pour être la forme de la  $\text{CaCO}_3$  la moins stable et par conséquent la moins abondante sur la terre, pour cela elle subit généralement des transitions de phase vers des structure plus stables [13].

La structure cristalline de la vaterite reste encore inconnue et débattue à l'heure actuelle. Différents modèles ont été proposés pour la structure cristalline de la vaterite. Parmi ces derniers, on retient le modèle proposer par Le bail et Ouhenia, qui décrit la vaterite dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace  $\text{Ama}2$ , dans ce modelé la maille cristalline centrée possède les paramètres de maille ;  $a = 8.7422 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.1576 \text{ \AA}$  et  $c = 4.1265 \text{ \AA}$  [14].

Dans les cristaux  $\text{CaCO}_3$  vaterite (le bail), les plans de carbonate sont empilés parallèlement à l'axe  $c$ , et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  cristallisent dans une géométrie hexagonale empilé perpendiculaire à l'axe  $c$  [15].



**Figure I. 7:** Minéral de la CaCO<sub>3</sub> vaterite [11].



**Figure I. 8:** Maille conventionnelle orthorhombique centrée de la vaterite du modèle (le bail) [12].

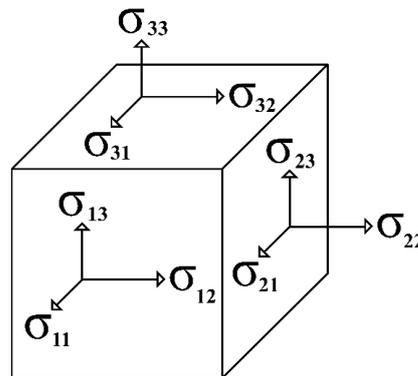
## I. 2. 2 Propriétés élastiques

### I. 2. 2. 1 Les contraintes

Une contrainte est une sollicitation (force) appliqué sur une unité de surface d'un matériau [16], plusieurs types de contraintes sont définies selon l'orientation des forces appliquées, contraintes de tractions, de compression, de cisaillement, et contraintes de torsion. Dans la science de la matière la contrainte est exprimé par un tenseur de rang deux (02), noté  $\bar{\sigma}$ .

Autour d'un point quelconque du matériau un cube infinitésimal est considéré. L'état de contrainte du cube est déterminé en considérant les contraintes subites par les six faces du cube. Il a été démontré que pour un matériau en état d'équilibre, il suffit de considérer trois faces au lieu de six. La force appliquée  $\sigma_{ij}$  est alors décomposer suivant les trois directions du repère orthonormé qui sont représentées respectivement par 1, 2 et 3.

Avec, l'indice (i) représente la direction de la force appliquée et l'indice (j) représente la face sur laquelle la force (i) est appliquée.



**Figure I. 9:** Composantes normales et tangentielles d'un tenseur contraintes [17].

Le tenseur de rang deux qui exprime la contrainte se compose de neuf (09) composantes :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

En considérant l'état d'équilibre du matériau, le tenseur des contraintes est symétrique [18] :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (1.2)$$

Ce qui réduit le nombre de composantes indépendantes à six (06) :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

### I. 2. 2. 2 Les déformations

La déformation est le changement de dimensions d'un corps [16], en réponse à une force appliquée. Elle est mesurée à partir d'une position de repos des matériaux, et exprimé par un tenseur d'ordre deux (02), noté  $\bar{\varepsilon}$ , contenant neuf composantes. La symétrie du tenseur de déformations réduit le nombre de composantes indépendantes à six (06).

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \quad (1.3)$$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

- Les trois composantes diagonales ( $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_{33}$ ), représentent les allongements, ou les compressions, suivant le type de déformation.

- Les trois autres composantes ( $\varepsilon_{12}$ ,  $\varepsilon_{13}$ ,  $\varepsilon_{23}$ ), représentent les déformations de cisaillement.

### I. 2. 2. 3 Elasticité linéaire

Les matériaux solides sujets à des sollicitations externes (contraintes), subissent différentes déformations, les différentes déformations sont dictées par les différentes forces de liaisons interatomiques du solide. Dans le cas où les déformations sont de nature réversible, le matériau est dit élastique. Cette propriété fait partie des propriétés mécaniques.

En 1660 Hooke établie une loi [19], selon laquelle, pour de faibles déformations des corps solides, il existait une relation de proportionnalité entre la déformation et la contrainte. Cette loi s'exprime pour les solides anisotropes comme suit :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (1.5)$$

Les  $C_{ijkl}$  représentent les éléments du tenseur élastique qui est un tenseur de rang quatre. Les constantes élastiques sont exprimées par unité de force sur unité de surface ou unité d'énergie par unité de volume.

Par symétrie des tenseurs des contraintes  $\bar{\sigma}$  et celui des déformations  $\bar{\varepsilon}$ , le nombre de composantes indépendantes du tenseur de l'élasticité passe de 81 à 21. En adoptant la notation dite de Voigt permet de passer de la représentation de l'élasticité par un tenseur de rang 4 à une matrice (6x6).

**Tableau I. 3:** Notation matricielle de Voigt [20].

Notation tensorielle	11	22	33	23	13	12
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Dans la notation de Voigt, les tenseurs  $\bar{\sigma}$  et  $\bar{\varepsilon}$  sont représentés par des vecteurs colonnes comme suit :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Dans la notation de Voigt, la loi de Hooke devient :

$$\sigma_{ij} = \sum_j^6 C_{ij} \cdot \varepsilon_j \quad (1.7)$$

Où les  $C_{ij}$  sont les éléments d'une matrice à 36 composantes, cependant, la simplification du tenseur d'élasticité est encore possible en exploitant la symétrie des constantes  $C_{ij}$ , ce qui réduit ainsi le nombre de composantes indépendantes à 21.

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (1.8)$$

$$\bar{\bar{C}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

En exploitant la symétrie des structures cristallines propres aux matériaux, le nombre de composantes indépendantes de la tenseur élasticité peuvent être réduits d'avantage.

### Structure trigonale :

Le tenseur de l'élasticité d'un cristal à symétrie trigonale comporte Six (06) composantes indépendantes [21] et a la forme suivante [22] :

$$\bar{\bar{C}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

$$\text{Avec : } C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

Les valeurs expérimentales des constantes élastiques de la calcite, rapportées par Chen et al (2001) sont résumées dans la le tableau I.4.

**Tableau I. 4:** Les valeurs expérimentales des constantes élastiques de la calcite dans les conditions normales de température et de pression [23].

$C_{ij}$ (GPa)	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
Calcite	149.4	57.9	53.4	-20.2	85.2	34.1	45.75

### Structure Orthorhombique :

Le tenseur de l'élasticité d'un cristal à symétrie orthorhombique comporte huit (08) composantes indépendantes et a la forme suivante [24] :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

$$\text{Avec : } C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

L'Aragonite possède des constantes d'élasticités dont les valeurs expérimentales rapportées dans le tableau I.5. Il est à noter que les valeurs des constantes élastiques de la vaterite sont encore inconnues à ce jour.

**Tableau I. 5:** Les constantes d'élasticités expérimentales de l'Aragonite [25]:

$C_{ij}$ (GPa)	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
Aragonite	160	37	36	87	16	85	41	26	43

### I. 2. 2. 4 Densité d'énergie élastique

La déformation élastique d'un matériau suite à une contrainte appliquée, dépend du système cristallin et de l'intensité de la contrainte, au cours de la déformation le point d'application de la contrainte va donc changer de la position d'origine, cela permet de déterminer l'énergie élastique de la déformation.

Soit ;

$$X_i = x_i + u_i \quad (1.12)$$

Avec, les  $X_i$  qui représentent les coordonnées après la déformation, les  $x_i$  sont les coordonnées avant la déformation le long d'axes quelconques. Les  $u_i$  représentent les déplacements suivant l'axe de déformation, après la déformation. Le tenseur de déformation s'exprime donc comme suit [14],

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.13)$$

Le développement quadratique de l'énergie élastique par rapport au tenseur de déformations, dans la limite de déformation faible de Hooke nous donne,

$$U = \frac{E-E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (1.14)$$

Avec,  $U$  qui est la densité d'énergie élastique du système.  $E$  est l'énergie élastique du système, après l'application de la contrainte.  $E_0$  est l'énergie du système à l'équilibre, avant l'application de la contrainte et  $V_0$  est le volume du matériau à l'équilibre.

L'adoption de la notation de Voigt nous permet d'avoir une formule simplifier de la densité d'énergie élastique :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_j \quad (1.15)$$

## I. 3 Modules Elastiques

### I. 3. 1 Module de Compression (B)

Pour provoquer une déformation fractionnaire du volume d'un matériau solide, une énergie minimale est requise, le rapport appelé module de compression fournit ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau sujet à une pression hydrostatique extérieure [26].

Son expression est donnée par [26] :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (1.16)$$

Avec,  $V$  représente le volume de la maille cristalline,  $E$  est l'énergie de la maille et  $P$  est la pression appliquée.

Le module de compression peut être exprimé en fonction des constantes élastiques et de rigidité, à travers trois différentes Approximations :

a) Approximation de Voigt [27] :

Elle est valable pour des déformations uniformes, le module de compression est construit avec les constantes élastiques.

$$B^V = \frac{1}{9} ( C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2( C_{12} + C_{13} + C_{23} ) ) \quad (1.17)$$

b) Approximation de Reuss [27] :

Dans cette approximation le module de compression est évalué à partir des constantes de rigidité  $S_{ij}$ , elle est utilisée dans les cas où la contrainte est distribuée uniformément dans tout le cristal.

$$B^R = ( S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2( S_{12} + S_{13} + S_{23} ) )^{-1} \quad (1.18)$$

c) Approximation de Hill [28] :

Les moyennes calculées par les approximations de Voigt et de Reuss sont des limites supérieures et inférieures à la valeur réelle du module de compression. L'approximation de Hill offre une estimation plus proche de la valeur expérimentale, en adoptant une moyenne arithmétique des deux limites,

$$B^H = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (1.19)$$

### I. 3. 2 Module de Cisaillement (G)

Le module de cisaillement ou le module de coulomb, est une constante qui exprime la réponse du matériau élastique auquel est appliquée une contrainte de cisaillement. Il sert à déterminer la résistance du solide face au phénomène de glissement de certains plans parallèles à d'autres [27].

Il est également exprimé en fonction des composantes du tenseur d'élasticité et de rigidité, suivant les approximations précédentes, à savoir de Voigt, de Reuss et de Hill.

a) Moyenne de Voigt :

$$G^V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})) \quad (1.20)$$

b) Moyenne de Reuss :

$$G^R = 15(4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}))^{-1} \quad (1.21)$$

c) Moyenne de Hill :

$$G^H = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (1.22)$$

### I. 3. 3 Coefficient de Poisson ( $\nu$ )

En 1811, Siméon Poisson énonce la seconde loi fondamentale de l'élasticité classique, qui associe à chaque allongement du matériau dans une direction donnée, un rétrécissement dans la direction transverse [27].

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), représente l'aptitude du matériau à se comprimer et traduit le rapport de déformation longitudinal et transversale suite à l'application d'une contrainte de traction, ou de compression [27]. Le coefficient de Poisson s'exprime comme :

$$\nu = - \frac{\Delta_r}{r_0} / \frac{\Delta_l}{l_0} \quad (1.23)$$

Avec,  $(\Delta_r/r_0)$  qui exprime la déformation transversale et  $(\Delta_l/l_0)$  qui est la déformation longitudinales. Le coefficient de Poisson peut être relié aux modules de compression et de cisaillement, exprimés dans les approximations de Voigt, Reuss et Hill:

$$\nu^V = \frac{1}{2} \left[ \frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right] \quad (1.24)$$

$$\nu^R = \frac{1}{2} \left[ \frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right] \quad (1.25)$$

$$\nu^H = \frac{\nu^V + \nu^R}{2} \quad (1.26)$$

### I. 3. 4 Module de Young (E)

Le module de Young (E) marque la proportionnalité entre la traction exercée et l'allongement du solide dans le domaine élastique [27]. Il peut être relié aux modules de compression et de cisaillement, exprimés dans différentes approximations :

$$E^V = 2 G^V ( 1 + \nu^V ) \quad (1.27)$$

$$E^R = 2 G^R ( 1 + \nu^R ) \quad (1.28)$$

$$E^H = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (1.29)$$

Les valeurs expérimentales de modules élastiques, rapportées en 2001 par Chen et al pour la calcite sont réuni dans le tableau I.6 :

**Tableau I. 6:** les modules élastiques expérimentaux de la calcite [23].

Propriété	B (GPa)	G (GPa)	$\nu$ (GPa)	E(GPa)
Calcite	75.9	32.7	0.31	85.8

## I. 4 Propriétés thermodynamiques

### I. 4. 1 Energie de cohésion

Les éléments chimiques constitutifs d'un système donné sont caractérisés par le type de liaisons qui les relient les uns aux autres. La quantité d'énergie nécessaire pour dissocier un système composé en ces éléments du départ est appelé l'énergie de cohésion, plus le types de liaison entres les atomes est fort (liaisons covalentes, métalliques ou ioniques), plus grande l'énergie de dissociation propre au matériau sera.

Pour un cristal donné, l'énergie de cohésion est exprimée par la formule suivante.

$$E_{coh} = [E_{maille} - Z ( \sum \varepsilon_i )] / 5 Z \quad (1.30)$$

Avec,  $E_{maille}$  est l'énergie totale de la maille cristalline du matériau.  $\varepsilon_i$  est l'énergie des atomes constitutifs du cristal.  $Z$  est le nombre de la molécule unité dans le cristal.

### I. 4. 2 Température de debye

La température de debye est une caractéristique thermique des matériaux, C'est une constante qui intervienne dans le modèle quantique de debye et sert à délimité les régimes des hautes et basses températures dans l'étude de la dépendance en température de la capacité calorifique des solides isolants [29].

Son expression pour un solide quelconque est donnée comme suit :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3q}{4\pi V} \right]^{1/3} V_m \quad (1.31)$$

Avec,  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann, ( $q$ ) est le nombre d'atomes dans la maille,  $V$  est le volume de la maille et  $V_m$  est la vitesse moyenne des ondes acoustiques.

#### I. 4. 4 Les Ondes acoustiques

Les ondes ultrasonores, sont considérées comme une propriété dérivée des minéraux. En géologie, ces ondes sont souvent utiliser dans l'identification du type du minéral et la détermination des éventuelles transitions de phase de ce dernier, ainsi que l'étude de certains phénomènes anormaux se produisant dans les couches terrestres internes [30].

La vitesse des ondes acoustique qui est les quantités calculé, elle est déterminée par l'équation de Navier [31]. La vitesse moyenne d'une onde acoustique est donnée par la relation :

$$V_m = \left[ \frac{1}{2} \left( 2/V_t^3 + 1/V_l^3 \right) \right]^{-1/3} \quad (1.32)$$

Avec :

$V_t$  : Les vitesses longitudinales de l'onde acoustique,  $V_t = \sqrt{G/\rho}$

$V_l$  : Les vitesses transversales de l'onde acoustique,  $V_l = \sqrt{4G + 3B}/3\rho$

$\rho$  : La densité du matériau,  $\rho := \frac{M}{V}$

$G$ ,  $B$  sont respectivement le module de cisaillement et le module de compression propre aux matériaux.

# **Théorie de la DFT**

## I. 5 Cadre de la théorie de la (DFT)

### I. 5. 1 Equation de Schrödinger pour un système à N corps

En physique de la matière condensée, un solide est décrit comme un système à plusieurs électrons (Ne) de positions  $\{\vec{r}\}$  et de charge  $(-e)$  qui évoluent autour de plusieurs noyaux (Nn) de positions  $\{\vec{R}\}$  et de charge  $(+Ze)$ .

La détermination des propriétés physiques à l'état fondamentale d'un tel système de N corps en interaction se fait, en chimie quantique, par le biais de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps. En effet la résolution de cette équation permet de calculer les états stationnaires ainsi que leurs énergies [32].

L'équation de Schrödinger s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_{\text{tot}} [ \Psi_{\text{tot}} ( \{ \vec{r} \} \{ \vec{R} \} ) ] = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} ( \{ \vec{r} \} \{ \vec{R} \} ) \quad (1.33)$$

Avec,  $\hat{H}_{\text{tot}}$  est l'opérateur Hamiltonien du système.  $\Psi_{\text{tot}}$  est la fonction d'onde totale du système. Cette dernière dépend des coordonnées des noyaux et électrons et contient toute l'information sur système. En fin,  $E_{\text{tot}}$  représente l'énergie totale du système.

L'expression de l'Hamiltonien du système est donnée par :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee}\{\vec{r}\} + \hat{V}_{nn}\{\vec{R}\} + \hat{V}_{en}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1.34)$$

Où,

$\hat{T}_e$  : Opérateur associé à l'énergie cinétique des électrons,

$\hat{T}_n$  : Opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux,

$\hat{V}_{nn}$  : Opérateur associé à l'énergie potentielle d'interactions noyau-noyau,

$\hat{V}_{en}$  : Opérateur associé à l'énergie potentielle d'interactions électron-noyau,

$\hat{V}_{ee}$  : Opérateur associé à l'énergie potentielle d'interactions électron-électrons,

$\vec{r}$  : et  $\vec{R}$  sont respectivement la position d'un électron et la position d'un noyau.

Les expressions détaillées des opérateurs qui contribuent à l'Hamiltonien total sont comme suit :

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (1.34)$$

$$\hat{T}_n = - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 \quad (1.35)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Ne} \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.36)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{Nn} \sum_{a \neq b}^{Nn} \frac{Z_a Z_b K e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (1.37)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1.38)$$

Avec ;  $m, M$  sont les masse de l'électron et du noyau, ( $e$ ) est la charge élémentaire en Coulomb.  $Z_a$  et  $Z_b$  sont les charges des noyaux ( $a$ ) et ( $b$ ), et  $\nabla^2$  est l'opérateur Laplacien.  $K$  est une constante en relation avec la permittivité électrique du vide ( $\epsilon_0$ ),  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ .

L'équation de Schrödinger pour un système de  $Ne$  et  $Nn$  s'écrit donc sous forme :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Ne} \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{Nn} \sum_{a \neq b}^{Nn} \frac{Z_a Z_b K e^2}{|R_a - R_b|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a K e^2}{|r_i - R_a|} \right\} \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\} \{\vec{R}\}) = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\} \{\vec{R}\}) \quad (1.39)$$

La résolution donc de cette équation (1.39) permet de déterminer les propriétés physiques du système à l'état fondamental.

Toutefois, la résolution de manière exacte de ce problème est impossible pour un modèle à plusieurs corps en interactions [32], d'où la nécessité de développer des approximations pour atteindre une solution approchée de l'équation de Schrödinger.

## I. 5. 2 Approximation de Born Oppenheimer (1927)

Les deux physiciens, Max Born et J. Robert Oppenheimer ont exploité le faible rapport entre la masse de l'électron et la masse du noyau ( $m/M$ ), pour établir l'approximation dite 'adiabatique'. Cette dernière, stipule que du fait que les électrons légers sont beaucoup plus rapides que les noyaux, les positions de ces derniers peuvent être considérées comme fixes [33]. En plus, l'énergie cinétique des noyaux, étant négligeable devant celle des électrons, est négligée et leur énergie potentielle est considérée comme constante [34].

Par le biais de cette approximation, la séparation des variables électroniques et nucléaire est envisageable, ce qui rend possible une écriture séparée de l'Hamiltonien du système :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (1.40)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}\{\vec{r}\} + \hat{V}_{en}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1.41)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}\{\vec{R}\} + E_e \quad (1.42)$$

Avec,  $\hat{H}_e$  est l'opérateur Hamiltonien électronique et  $\hat{H}_n$  est l'opérateur Hamiltonien nucléaire

Egalement nous obtenons une forme séparée de la fonction d'onde du système :

$$\Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) = \Psi_e(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \cdot \Psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (1.43)$$

L'équation de Schrödinger devient alors,

$$\begin{aligned} \hat{H}[\Psi_e \Psi_n] &= [\Psi_e(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn})\Psi_n + \Psi_n(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en})\Psi_e] \\ &= E_{\text{tot}}[\Psi_e \Psi_n] \end{aligned} \quad (1.44)$$

La résolution de cette équation se fait en deux étapes :

Elle revient en premiers à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixes,

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}]\Psi_e(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) = E_e(\{\vec{R}\})\Psi_e(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1.45)$$

Deuxièmement, les énergies nucléaires sont calculées dans un potentiel d'électrons

$$[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}]\Psi_n(\{\vec{R}\}) = \{E_{\text{tot}} - E_e(\{\vec{R}\})\}\Psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (1.46)$$

L'énergie totale du système est donc la somme des énergies électroniques et nucléaires calculées lors de la résolution de l'équation de Schrödinger,

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_n \quad (1.47)$$

Avec l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème initial est réduit à un système de (Ne) électrons qui se déplacent dans un potentiel externe créé par les noyaux. Cependant, il n'en demeure pas moins que le problème ainsi transformé reste complexe à

résoudre. Cette complexité est liée à l'existence des interactions électrons-électrons, et du fait que la fonction d'onde électronique dépend des positions de tous les électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger peut être réalisée en adoptant d'autres approximations, telle l'approximation de Hartree [35], Hartree –Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### I. 5. 3 Méthode de Hartree-Fock

Bien que l'approximation de Born Oppenheimer réduit le nombre de variables, le problème dépendant de  $N_e$  électrons reste complexe à résoudre, pour simplifier le problème d'avantage, des chercheurs ont proposé certaines théories.

En fins 1927 Douglas Rayner Hartree remplaça le système poly-électronique en interactions, par un système d'un électron qui se déplace indépendamment dans un potentiel effectif crée par les autres électrons et le noyau [35].

L'Hamiltonien du système à plusieurs électrons est représenté alors par une somme des hamiltoniens décrivant le comportement d'un électron indépendant des autres.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i \quad (1.48)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_H(r_i) \quad (1.49)$$

$$U_i(r_i) = -\sum_a \frac{Z K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1.50)$$

$$V_H(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.51)$$

Avec,  $\hat{h}_i$  est l'opérateur hamiltonien mono-électronique,  $U_i(r_i)$  est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (a),  $V_H(r_i)$  est le potentiel de Hartree et  $\vec{R}_a$  est la position fixe des noyaux(a).

Le potentiel effectif s'écrit,

$$V_{\text{eff}}(r_i) = V_H(r_i) + U_i(r_i) \quad (1.52)$$

L'introduction de  $V_{\text{eff}}(r_i)$  dans l'équation de Schrödinger conduit à une équation de type Schrödinger propre à un électron en interaction avec les autres électrons et les noyaux,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right] \Psi_i(r_i) = \varepsilon_i \Psi_i(r_i) \quad (1.53)$$

$\mathcal{E}_i$  représente l'énergie totale d'un électron.

Selon Hartree, la fonction d'ondes poly-électronique est le produit des fonctions d'ondes mono-électronique  $\Psi_i(\vec{r})$  qui dépendent des coordonnées des électrons indépendants

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \Psi(\vec{r}_1) \cdot \Psi(\vec{r}_2) \cdot \Psi(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \Psi(\vec{r}_{Ne}) \quad (1.54)$$

En 1930, Vladimir Fock prend en compte le principe d'exclusion de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), qui affirme que deux électrons distincts ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique, pour interpréter l'antisymétrie des fonctions d'ondes qui décrivent les électrons. Il propose alors d'écrire de la fonction d'onde poly-électronique sous forme d'un déterminant de Slater [36] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \text{Det} |\Psi_i(\vec{r}_i)| \quad (1.55)$$

Les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$  sont les solutions du système d'équations de Hartree- Fock,

$$\hat{F}_i[\Psi_i(\vec{r}_i)] = \left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \mathcal{E}_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.56)$$

Avec ;

$$\hat{J}_j(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \frac{|\Psi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r} \quad (1.57)$$

$$\hat{K}_j(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \delta_{\sigma_i \sigma_j} \frac{\Psi_j^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \Psi_j(\vec{r}_i) d\vec{r} \quad (1.58)$$

$\hat{F}_i$  est l'opérateur de Fock,  $\hat{J}_j$  est l'opérateur coulombien représentant le potentiel moyen créé par tous les autres électrons,  $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$  est une contribution dont l'existence nécessite un même état de spin des électrons (i) et (j) et  $\hat{K}_j$  est l'opérateur d'échange entre deux électrons qui représente la correction à l'opérateur coulombien due à l'antisymétrie [37].

Outre que l'équation de Hartree-Fock est non linéaire est difficile à résoudre, la théorie de Hartree-Fock traite le problème de la fonction d'onde multiélectronique mais ne prend pas en compte les contributions des corrélations entre électrons, ce qui fait alors appel à d'autres théories.

### I. 5. 4 La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul quantique développée en 1964 par Hohenberg et Kohn et améliorée en 1995 par Kohn et Sham. Elle est utilisée dans l'étude des structures électroniques de systèmes microscopiques de tailles variées [38]. Elle simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger par le passage d'un problème à N corps, vers un problème mono-corps, en employant comme quantité fondamentale la densité de charge électronique  $n(\vec{r})$  au lieu de la fonction d'onde poly-électronique  $\Psi_e$ .

La densité de charge électronique s'écrit comme suit,

$$n(\vec{r}) = \int |\Psi_e(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e} \quad (1.59)$$

Cette théorie repose sur deux théorèmes principaux, qui ont été proposés par Hohenberg et Kohn.

#### I. 5. 4. 1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

##### Théorème 1

Dans le premier théorème [39], P. Hohenberg et W. Kohn démontrent que l'Hamiltonien du système est déterminé uniquement par la densité de charge de l'état fondamental  $n_0(\vec{r})$  du système, par conséquent toutes les observables du système électronique (ex. énergie totale) sont des fonctionnelles uniques de  $n_0(\vec{r})$ .

##### Démonstration :

Soit un système d'électrons sur lequel agissent deux potentiels extérieurs différents  $V_{\text{ext}}$  et  $V'_{\text{ext}}$ , exercés par les noyaux, avec deux états fondamentaux décrits par  $\Psi_e$  et  $\Psi'_e$ , caractérisés par la même densité de charge électronique  $n(\vec{r})$ .

On déterminera deux Hamiltoniens distincts,

$$\hat{H}[\Psi_e] = E_e[\Psi_e] \quad \text{Avec} \quad \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (1.60)$$

$$\hat{H}'[\Psi'_e] = E'_e[\Psi'_e] \quad \text{Avec} \quad \hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}} \quad (1.61)$$

Hohenberg et Kohn ont supposé que l'état fondamental n'est pas dégénéré. Du fait que la fonction d'onde  $\Psi'_e$  ne décrit pas l'état fondamental propre à l'hamiltonien  $\hat{H}$ , on peut écrire l'inégalité suivante,

$$\begin{aligned} E_e &= \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle < \langle \Psi'_e | \hat{H} | \Psi'_e \rangle \\ &< \langle \Psi'_e | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}' | \Psi'_e \rangle \\ &< \langle \Psi'_e | \hat{H}' | \Psi'_e \rangle + \langle \Psi'_e | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi'_e \rangle \\ E_e &< E'_e + \int [ V_{\text{ext}}(\vec{r}) - V'_{\text{ext}}(\vec{r}) ] n'_o(\vec{r}) dr \end{aligned} \quad (1.62)$$

Du même raisonnement, si nous posons l'inégalité,

$$E'_e = \langle \Psi'_e | \hat{H}' | \Psi'_e \rangle < \langle \Psi_e | \hat{H}' | \Psi_e \rangle \quad (1.63)$$

On arrive au résultat,

$$E'_e < E_e + \int [ V'_{\text{ext}}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}(\vec{r}) ] n_o(\vec{r}) dr \quad (1.64)$$

En additionnant les deux équations précédentes on démontre l'exactitude du théorème de Hohenberg-Kohn :

$$E'_e + E_e < E_e + E'_e \quad (1.65)$$

Le résultat de la démonstration (1.65) montre que l'état fondamental d'un système sujet à deux potentiels différents  $V'_{\text{ext}}(\vec{r}), V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , ne peut pas être caractérisé par la même densité de charge  $n_o(\vec{r})$ . Autrement le potentiel extérieur ou plus précisément l'Hamiltonien du système est une fonctionnelle unique de la densité de charge de l'état fondamental.

L'énergie de l'état fondamental est alors exprimée comme une fonctionnelle unique de la densité de charge de l'état fondamental,

$$E_e = F_{\text{HK}} + \int [ V_{\text{ext}}(\vec{r}) ] n_o(\vec{r}) dr \quad (1.66)$$

Avec,

$$F_{\text{HK}} = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle \quad (1.67)$$

$F_{\text{HK}}$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, unique pour tous les systèmes électroniques.

### **Théorème 2 :**

Dans le deuxième théorème, les deux physiciens ont démontrés que l'énergie totale d'un système électronique est minimisée par la densité de charge de l'état fondamental du système.

En effet le premier théorème stipule que, pour chaque potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , il existe une fonctionnelle universelle de l'énergie  $E[n(\vec{r})]$  définie en terme de la densité de charge  $n(\vec{r})$ , et la densité de charge qui minimise l'énergie totale du système est celle de l'état fondamental. L'énergie de l'état fondamental est donc la fonctionnelle  $E[n_0(\vec{r})]$  [40].

### Démonstration

Concédons un potentiel  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  correspondant à un état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\Psi_0$  et ayant  $n_0(\vec{r})$  comme densité de charge, d'autre part, la densité de charge  $n(\vec{r})$  caractérise l'état décrit par la fonction  $\Psi_e$ .

Sachant que l'énergie  $E$  d'un système dans l'état  $\Psi_e$  est donnée par la fonctionnelle :

$$E[\Psi_e] = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (1.68)$$

Avec,

$$\langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = \int \Psi_e \cdot \langle \hat{H} | \Psi_e \rangle d\vec{r} \quad (1.69)$$

Le principe variationnel montre que l'énergie calculée à partir d'une fonction d'essai  $\Psi_e$  normée est une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental  $\Psi_0$  [41], ce qui démontre par suite que l'état qui minimise l'énergie totale du système est l'état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\Psi_0$  et ayant la densité de charge  $n_0(\vec{r})$  :

$$E[\Psi_e] = \left\langle \Psi_e \left| \hat{H}_{V_{\text{ext}}(\vec{r})} \right| \Psi_e \right\rangle > E[\Psi_0] \quad (1.70)$$

$E[\Psi_0]$  : Énergie de l'état fondamental du système.

La fonction d'onde est une fonctionnelle de la densité de charge, d'où l'écriture suivante de la fonctionnelle de l'énergie totale du système :

$$E[n_0(\vec{r})] = \min E[n(\vec{r})] \quad (1.71)$$

Avec,

$$E[n(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[n(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.72)$$

La formulation de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{\text{HK}}[n(\vec{r})]$ , n'est malheureusement pas déterminée par le théorème de Hohenberg et Kohn.

### I. 5. 4. 2 Approximation de Kohn et Sham (1965)

En 1965 Kohn et Sham, ont développé une nouvelle formulation qui exprime la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn [42].

$$E_{\text{HK}}[n(\vec{r})] = T_{\text{S}}[n(\vec{r})] + E_{\text{H}}[n(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \quad (1.73)$$

Avec,  $T_{\text{S}}[n(\vec{r})]$  qui est l'énergie cinétique des électrons sans interaction,  $E_{\text{H}}[n(\vec{r})]$  est l'énergie (électrostatique) Coulombienne de Hartree et  $E_{\text{XC}}[n(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélations.

Leur méthode consiste similairement à celle de Hartree, à remplacer un système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants qui évoluent dans un potentiel effectif, l'Hamiltonien du système s'écrit donc comme une somme des Hamiltoniens mono électroniques :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i \quad (1.74)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r}_i) \quad (1.75)$$

L'équation de Kohn et Sham sous forme d'une équation de Schrödinger s'écrit comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.76)$$

Dans la méthode de Kohn et Sham, les contributions de corrélations sont comprises dans le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (1.77)$$

$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$  : Potentiel effectif de Hartree, il exprime l'interaction coulombienne classique entre les paires d'électrons.  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  est le potentiel externe créé par les noyaux et  $V_{\text{XC}}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation.

L'équation mono-électronique de Kohn et Sham (1.76) est, contrairement à l'équation de Schrödinger, résoluble de manière dite auto cohérente, Où les fonctions d'onde mono-électronique  $\Psi_i(\vec{r})$  permettent de reproduire la densité de charge  $n(\vec{r})$  du système multiélectronique, ainsi conduisant à l'énergie totale du système. La densité de charge totale du système électronique s'écrit :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.78)$$

Et l'énergie totale du système peut ensuite être déterminée,

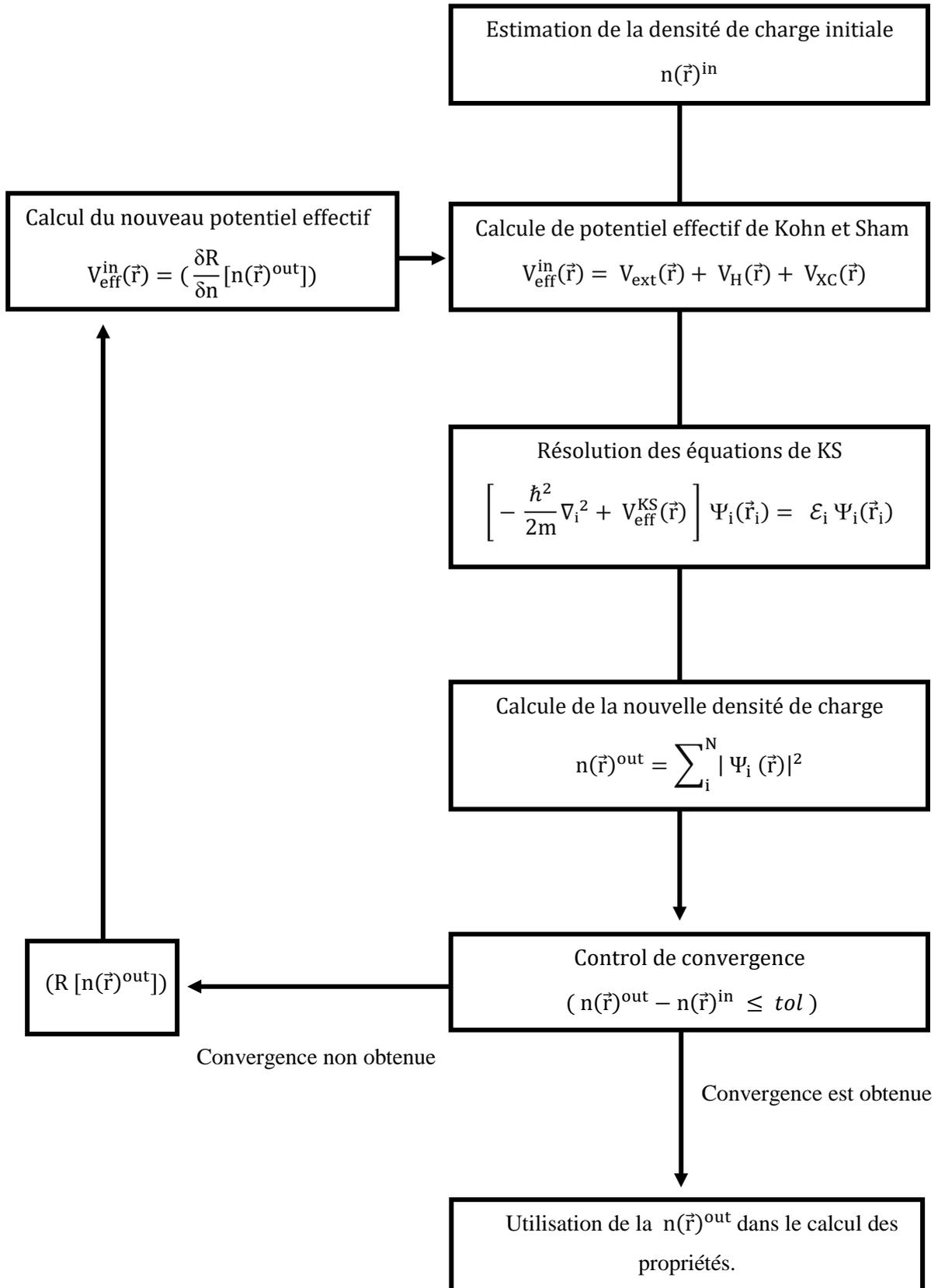
$$E_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_i + \left[ -\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] - \int V_{\text{XC}}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \quad (1.79)$$

L'énergie d'échanges et corrélation  $E_{\text{XC}}[n(\vec{r})]$  et son potentiel associé  $V_{\text{XC}}[n(\vec{r})]$  sont inconnus.

La résolution auto-cohérente ou itérative des équations de Kohn-Sham se fait comme suit :

- une densité électronique initiale  $n(\vec{r})^{\text{in}}$  est utilisée pour calculer le potentiel effectif initial  $V_{\text{eff}}^{\text{in}}(\vec{r})$  suivant l'équation(1.77).
- $V_{\text{eff}}^{\text{in}}(\vec{r})$  est ensuite utilisé dans l'équation (1.76) de Kohn et Sham pour calculer les énergies propres  $\varepsilon_i$  et les fonctions propres  $\Psi_i$ .
- le résultat est utilisé pour déterminer la nouvelle densité  $n(\vec{r})^{\text{out}}$ .
- si le critère de convergence ( $n(\vec{r})^{\text{out}} - n(\vec{r})^{\text{in}} \leq \text{tol}$ ) requis n'est pas obtenu, l'algorithme de calcul reprend du début en évaluant la fonctionnelle ( $R[n(\vec{r})^{\text{out}}]$ ), dans le calcul du nouveau  $V_{\text{eff}}^{\text{in}}(\vec{r})$ ,
- dans le cas où la convergence est obtenue, le calcul continue en déterminant les l'énergie du système, suivant l'équation(1.79).

Schéma du cycle théorique de l'auto-cohérence proposé par Kohn et Sham est représenté dans la figure I.10.



**Figure I. 10:** Schéma du cycle théorique de l'auto-cohérence proposé par Kohn et Sham [43].

### I. 5. 4. 3 Fonctionnelle d'échange et corrélations

La fonctionnelle d'échange et corrélations ( $E_{XC}$ ), contient les contributions cinétiques et colombiennes à l'énergie, de ce fait, elle est indispensable à la résolution exacte de l'équation de Kohn et Sham. Malheureusement, l'expression analytique exacte de cette fonctionnelle ou de son potentiel associé ( $V_{XC}$ ) est indéterminée [44].

#### I. 5. 4. 3. 1 Approximation de l'échange et corrélations

De nombreuses recherches ont été menées dans le but de trouver une forme analytique, exacte ou approximative, de la fonctionnelle d'échange et corrélations. La première approximation fut introduite en 1965, c'est l'approximation locale de la densité. Depuis, d'autres familles de fonctionnelles ont été élaborées pour remédier aux problèmes de la précision [45].

**Tableau I. 7:** Certaines fonctionnelles d'échanges et corrélation, utilisées lors de la résolution de l'équation de Kohn-Sham [46].

Ordre de Précision	Fonctionnelle d'échange et corrélation	Fonction prise en compte dans la formulation
I	Meta GGA	$\tau(\vec{r}), \nabla^2 n(\vec{r})$
II	GGA	$n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})$
III	LDA	$n(\vec{r})$

#### I. 5. 4. 3. 1. 1 Approximation locale de la densité (LDA)

La LDA (Locally Density Approximation), est une approximation proposée par Kohn et Sham [46]. Elle consiste initialement à considérer la répartition inhomogène des électrons en interactions dans un système, comme étant localement homogène, en suite d'utiliser l'expression de l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz homogène. Ainsi, la variation de la densité de charge dans le système est supposée faible et négligeable, la fonctionnelle est donnée donc par l'intégrale d'une fonction de la densité en tout point de l'espace ;

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] dr \quad (1.80)$$

Où :  $\varepsilon_{XC}^{hom}$  est l'énergie d'échange-corrélations d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme  $n(\vec{r})$ .

La fonctionnelle d'échange et corrélations d'un système de gaz homogène d'électrons est connue avec exactitude, mais les suppositions simplificatrices adoptées font que la LDA est l'approximation la moins précise dans la résolution de l'équation de Kohn et Sham.

### I. 5. 4. 3. 1. 2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système constitué de plusieurs molécules et de différents éléments, n'est pas uniforme. L'approximation dite GGA (Generalised Gradient Approximation) [47], tient compte de cette réalité, elle admet donc un gradient de densité dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélations, pour corriger la situation de variation spatiale de la densité électronique.

$$E_{XC}^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] dr \quad (1.81)$$

Avec,  $\varepsilon_{XC}$  est l'énergie d'échange-corrélations par électron dans un système d'électrons en interaction, de densité non uniforme et  $\nabla n(\vec{r})$  est le gradient de la densité non uniforme.

Cependant, cette forme de la fonctionnelle d'échange et corrélation n'est précise que pour les cas de variation douces de la densité [44].

### I. 5. 4. 4 Théorème de Bloch et application des bases d'ondes planes

La résolution de l'équation de Kohn-Sham pour des systèmes comprenant une infinité d'électrons est pratiquement impossible, cependant la périodicité d'empilement des atomes dans les cristaux parfaits peut rendre la tâche plus facile.

En effet, cette périodicité est également caractéristique du potentiel cristallin de Kohn-Sham,

$$V^{KS}(\vec{r}) = V^{KS}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.82)$$

Avec,  $\vec{R}$  est le vecteur de translation du réseau direct, qui ressemble une combinaison linéaire entière de trois vecteurs unitaires ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) distinctifs de la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace direct.

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (1.83)$$

Le théorème de Bloch [48], stipule que la fonction d'onde mono-électronique  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , peut être écrite sous forme d'un produit d'une onde plane et une fonction d'onde possédant la même périodicité du potentiel extérieur.

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.84)$$

Avec,  $\vec{k}$  est le vecteur de Bloch qui est un vecteur d'onde appartenant à la première Zone de Brillouin (1ZB) du réseau réciproque.  $U_{\vec{k}}$  est une fonction d'onde périodique et  $e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}}$  est une onde plane connue.

Dans le réseau direct, la fonction d'onde  $U_{\vec{k}}$  peut-être écrite comme une transformée de Fourier d'une fonction dans l'espace réciproque. Toutefois, grâce à la symétrie de translation du réseau cristallin, les vecteurs de la transformée de fourrier sont limites au vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}$ . La transformée devient alors une série de Fourier.

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \cdot e^{i \cdot \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.85)$$

Avec,  $C_{\vec{G}}$  sont le coefficient de Fourier.  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque. Ce dernier s'écrit comme une combinaison linéaire entière de trois vecteurs unitaires ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ) typiques de la périodicité du réseau réciproque.

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 \quad (1.86)$$

La détermination des vecteurs unitaires  $\vec{b}_i$  se fait comme suit :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (1.87)$$

Ainsi on obtient la forme finale de la fonction d'onde mono-électronique comme une somme d'ondes planes dont le vecteur d'onde est un vecteur du réseau réciproque :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{k}} \cdot e^{i \cdot (\vec{G}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (1.88)$$

Avec,  $C_{\vec{G}+\vec{k}}$  sont les coefficients de Fourier, coefficients du développement de la fonction d'onde sur une base d'ondes planes.

La fonction d'onde mono-électronique, exprimée par la relation (1.88), sous-entend que la somme s'étend sur l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque et par conséquent, le nombre d'ondes planes est infini.

En pratique, lors des calculs, le nombre d'ondes planes rentrant dans l'expression de la fonction d'onde mono-électronique est restreint à un nombre fini. Cela se fait en utilisant l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Ainsi, on se limite aux ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à la valeur de l'énergie de coupure.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (1.89)$$

Dans l'expression précédente (m) représente la masse de l'électron.

Il existe une relation de proportionnalité entre la valeur de l'énergie de coupure et la taille de la base d'ondes planes, c'est-à-dire le nombre d'ondes planes. Une amélioration de la précision des calculs se fera par l'augmentation de la valeur de l'énergie de coupure. Cependant, l'emploi d'une base plus étendue a pour conséquence l'augmentation du temps de calcul.

#### I. 5. 4. 4. 1 Echantillonnage de la première Zone de Brillouin

La périodicité du réseau réciproque fait que les propriétés déterminées dans la 1ZB sont les mêmes dans les zones de Brillouin suivantes, la résolution de l'équation mono-électronique se fera donc dans une zone de l'espace délimitée et à travers une base d'onde planes finie, mais pour un nombre de points-k infini.

Pour des points-k suffisamment proches, la fonction d'onde mono-électronique est la même. Des méthodes comme celle de Monk-horst et pack [49], exploitent ce fait pour échantillonner la Zone de Brillouin en réduisant le nombre de points-k à un ensemble de points spéciaux qui représentent toute la Zone de Brillouin.

Analytiquement cela se résume en remplaçant l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète du nombre de points-k dans la détermination de la densité  $n(\vec{r})$ , tels que :

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{\text{ZB}}} \sum_i \int_{\text{ZB}} |\Psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \rightarrow n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{\text{ZB}}} \sum_i \sum_k \omega_k |\Psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 \quad (1.90)$$

Avec, les  $\omega_k$  qui représentent les poids des points-k choisis.

La taille de 1ZB est inversement proportionnelle à celle de la maille du réseau direct. Ainsi, plus cette dernière est volumineuse, plus le nombre de points-k nécessaires pour un bon calcul est réduit. Inversement, dans le cas où la maille dans le réseau direct est petite, le nombre de points-k sera élevé.

Dans ce travail, l'échantillonnage de la 1ZB a été effectué par la méthode de Monk-horst et Pack, qui permet d'opérer sur des grilles uniformes de points-k de dimensions variées [49].

### I. 5. 4. 5 Relaxation géométrique

D'après le théorème de Hellmann-Feynman, il est possible de calculer les forces qui agissent sur chaque atome du cristal, une fois la fonction d'onde  $\Psi_0$  propre à l'état fondamental du système est déterminée [50.51].

A l'état fondamental, la force qui agit sur l'atome  $X$  est donnée par,

$$\vec{F}_X (\vec{R}_X) = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_X} \quad (1.91)$$

$$\vec{F}_X (\vec{R}_X) = - \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_X} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (1.92)$$

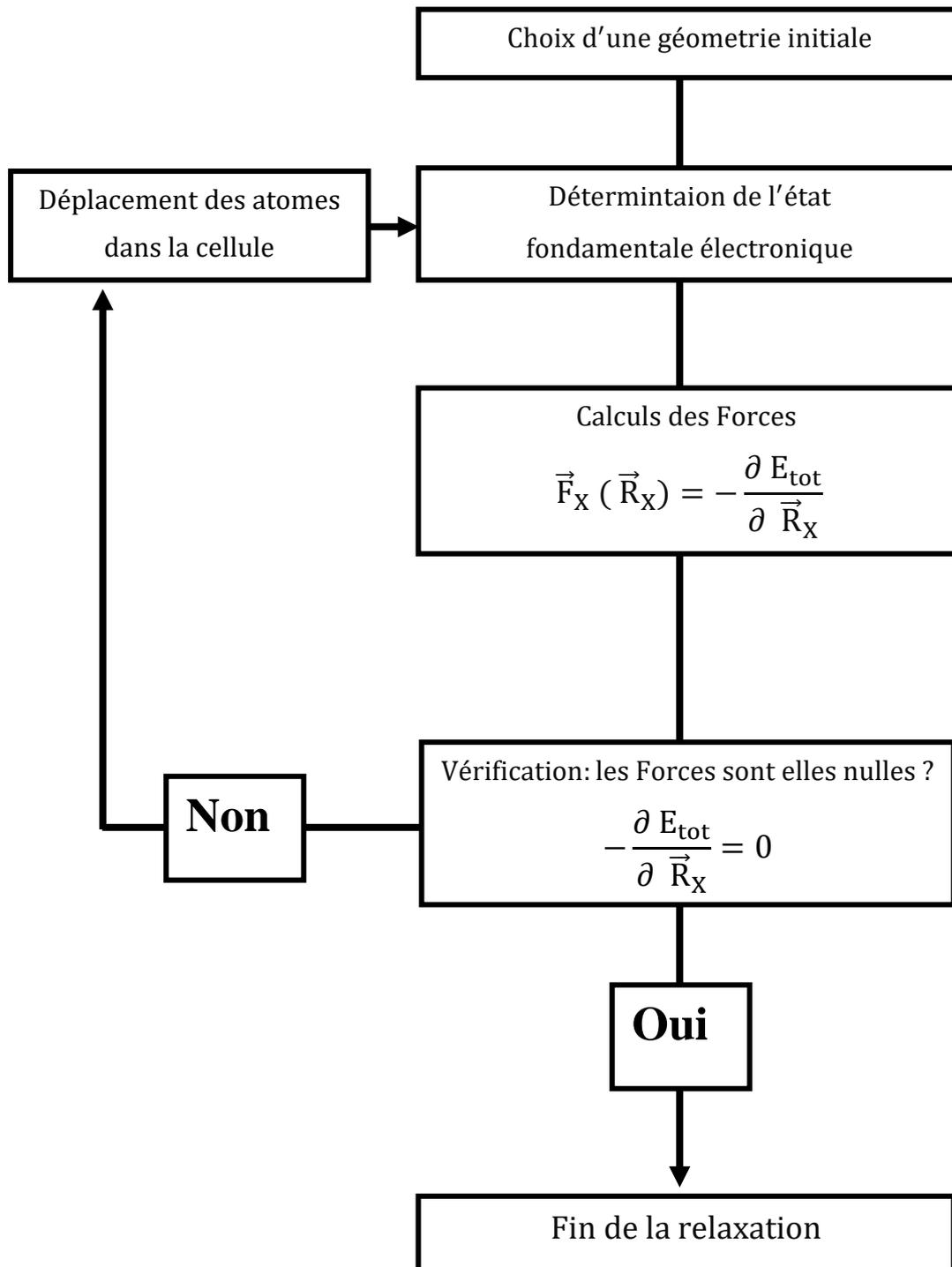
Avec,  $\vec{F}_X$  est la force que subit l'atome  $X$  du système.  $\vec{R}_X$  est la position de l'atome  $X$ .  $E_{\text{tot}}$  est l'énergie totale du système et  $\hat{H}$  est son Hamiltonien.  $\Psi_0$  est la fonction d'onde de l'état fondamental.

En simulation atomistique, l'évaluation des forces  $\{\vec{F}_X\}$  est essentielle pour la détermination de l'état d'équilibre du système. Cet état décrit la configuration qui minimise l'énergie totale du système. La relaxation atomique a pour but de déterminer cette configuration d'équilibre du système. En effet, l'état d'équilibre est défini comme la configuration du système pour laquelle, la force agissant sur chaque atome ainsi que les contraintes subies par les parois de la cellule sont nulles. En pratique, des valeurs seuils des forces et des contraintes sont choisies comme critères de convergence pour la configuration d'équilibre.

La minimisation des force est réalisable par des algorithmes de relaxation géométrique, qui servent à déplacer les atomes dans un minimum local jusqu'à l'obtention de la configuration d'équilibre ou optimisée [44]. Les codes existants dans le logiciel Materials Studio emploient différents types d'algorithmes pour effectuer l'optimisation géométrique, tel le que la BFGS, la L-BFGS et la Dumped MD [52].

De manière générale, l'algorithme le plus recommandé par Material Studio est le BFGS [52], ce dernier est basé sur la méthode mathématique de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, il permet d'entreprendre des optimisations géométriques en fixant une contrainte extérieure, par conséquent de déterminer l'énergie minimisée, et cela le plus rapidement possible dans la majorité des cas [53].

Le schéma du principe de la détermination de l'état d'équilibre par l'algorithme BFGS est expliqué dans la figure I.11.



**Figure I. 11:** Schéma du principe de détermination de la géométrie d'équilibre [54].

### I. 5. 4. 5 Pseudo-potentiels

Lors de la résolution de l'équation de Kohn-Sham, la base d'ondes planes nécessite un nombre élevé de vecteur ( $\vec{G}$ ) pour décrire les électrons de valence et ceux proches du noyau (ayant des niveaux énergétique éloignés).

L'approximation des cœurs gelés [55], stipule que du fait que les électrons de valence, d'énergie plus faible, sont les seuls impliqués dans les liaisons interatomiques et par conséquent dans la stabilité du cristal. Ces derniers sont les seuls électrons affectés par le potentiel effectif, alors que les autres électrons des couches intérieures proches du noyau (électrons du cœur ionique), n'influence pas les liaisons chimiques.

La base d'ondes planes est donc utilisée pour la description des fonctions d'ondes de valences. Ces dernières, néanmoins, sont contraintes à s'osciller plus rapidement lorsque elles approchent des noyaux à fort potentiel ionique. Ces oscillations sont dues l'orthogonalité des fonctions de valence avec les fonctions du cœur. De ce fait, la base d'ondes planes tronquée est insuffisante pour de décrire correctement cette partie de la fonction d'onde. Pour y remédier, cette partie est substituée par une pseudo-fonction plus douce et qui peut être décrite par un nombre raisonnable d'ondes planes. C'est le concept du pseudo-potentiel relativement doux qui remplace le potentiel effectif dur.

Plusieurs méthodes de construction des pseudo-potentiels ont été mises en place. La première utilisation des pseudo-potentiels modernes revient au travaux de calcul de la structure de bandes des métaux alcalins et semi-conducteurs sp, effectués par Phillips et Kleinman [56] et Antoncik[58.59]. Ils se sont basés dans leurs constructions sur un certain paramétrage portant à obtenir des résultats similaire aux expérimentations déjà faites. Ce type de pseudo-potentiel prend par conséquent l'appellation de pseudo-potentiel empirique. En plus du pseudo-potentiel empirique, il existe une autre catégorie de pseudo-potentiel dont la construction ne s'appuie sur aucune donnée expérimentale, c'est le pseudo-potentiel de type *ab-initio*. On définit deux paramètres principaux caractérisant les pseudo-potentiels *ab-initio*, soit la transférabilité, et la nature de la pseudo-fonction (douce ou bien dure).

#### a) Les pseudo-potentiels à Norme conservée (Norm-concerving)

Contrairement aux notions empiriques, Les pseudo-potentiels *ab-initio* comme ceux à norme conservée développé par Humann, Schlüter et Chiang [59], sont générés par des calculs indépendants de l'expérience et sont donc plus adaptables aux différents éléments du tableau périodique. Pendant le calcul de génération d'un pseudo-potentiel à norme conservée, la fonction

d'onde de valence est remplacé par une pseudo-fonction à la quelle est associé un potentiel modèle, imposé pour avoir des énergies propres similaires aux énergies atomiques réelles calculé en prenant compte de tous les électrons.

Par ailleurs, certaines conditions qui servent à conserver la norme, sont exigées, lors de la génération des pseudo-potentiels à norme conservée [59] :

- l'hypothèse de la transférabilité est admise pour différents environnements chimiques.
- Une estimation arbitraire mais cruciale d'un rayon du cœur ( $r_c$ ) propre à l'atome concernée, au-delà duquel la pseudo-fonction rejoint la fonction d'onde réelle.
- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (all électron et *ab-initio*) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Au-delà de la région de ( $r_c$ ) , Les dérivées logarithmique de la fonction d'onde tout électron et de la pseudo-fonction d'onde ainsi que leurs dérivées premières par rapport à l'énergie sont égales.
- L'intégration de 0 à  $r_c$  pour chaque fonction d'onde est identique.

### a) Les pseudo-potentiels Ultra-soft

Dans la pratique, Il est aussi délicat qu'important de faire un compromis entre le temps de calcul et la transférabilité. Ce qui n'est pas facilité par le principe de conservation de la norme .En effet, pour décrire les orbitales liantes dans la région proche du cœur (dans le cas où le ( $r_c$ ) est petit), une énergie de coupure élevée s'impose, ce qui signifie un calcul de longue durée.

L'approche dite Ultra-soft introduite par Vanderbilt [60], permet de résoudre ce problème en adoptant un rayon du cœur ( $r_c$ ) plus grand, réduisant ainsi le nombre de fonctions d'onde de valence, mais au péril de perdre la conservation de la norme et la bonne transférabilité. Néanmoins, pour pallier à ce problème, des fonctions d'ondes auxiliaires, qui décrivent la variation de la densité de charge aux régions proches des noyaux, sont ajoutées à la base de fonctions très douces, ce qui sert à traiter le problème avec une valeur de l'énergie de coupure réduite.

### **I. 5. 4. 6 Le Code de calcul**

#### **a) Materials studio**

Materials studio est un logiciel de simulation et modélisation atomistique. Il a été initialement commercialisé en juin 2000 par la compagnie de développement de software Accelrys, connue sous l'appellation BIOVIA depuis avril 2014 [61], dans le but de remplacer les deux plateformes de modélisation cerius2 et insight II. Des années plus tard, ce programme de simulation et modélisation de matériaux compte une multitude de codes de calculs (CASTEP, GULP...), développées par des académiques ou des entreprises collaboratrices, permettant ainsi le développement d'approches de modélisation à des échelles variées pour l'étude virtuelle de plusieurs systèmes chimique [61].

#### **b) Le code CASTEP**

Le code de calcul CASTEP [12] (Cambridge Serial Total Energy Package) a été développé en 1988 par Mike Payne et al [62]. Il est conçu spécifiquement pour l'étude des matériaux à l'état solide et il emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des ondes planes couplée au pseudo-potentiels [52].

Afin d'effectuer des calculs en pratique, certaines approches sont adoptées: (i) le nombre d'ondes planes est limité à l'aide d'un terme définie par l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . (ii) le nombre de points-k est échantillonné par la méthode de Monk-horst et Pack, de façon à représenter entièrement la Zone de Brillouin. (iii) les électrons de valences sont traités par les ondes planes, alors que (iv) des pseudo-potentiels sont utilisés pour interpréter le comportement des électrons du cœur.

Pour effectuer des calculs de forces et contraintes, d'énergie du système et ces constants élastiques ou encore d'optimisation de la géométrie de la cellule, le code CASTEP nécessite certains paramètres d'entrée. Ces derniers sont les paramètres et orientation de la maille, le nombre d'atomes, le groupe d'espace du réseau cristallin, les types de pseudo-potentiels et de fonctionnelles d'échanges et corrélations, ainsi que l'énergie de coupure initiale.

## I. 6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons premièrement décrit certaines propriétés des trois polymorphes anhydres du  $\text{CaCO}_3$  : les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques. En second lieu, nous avons expliqué le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son utilisation dans la réalisation des calculs pratiques sur des systèmes multi-atomiques.

Dans ce cadre nous avons décrit l'approche de Kohn et Sham et la résolution auto cohérente de l'équation mono-électronique. Nous avons également présenté et discuté les approximations employées lors d'un calcul pratique. Parmi celles-ci, l'approximation du terme d'échange et corrélations, avec les deux fonctionnelles que nous avons utilisées dans la partie pratique (la LDA et la GGA). Par ailleurs nous avons aussi discuté l'exploitation de la périodicité cristalline pour la simplification des problèmes, par l'approche de la base des ondes planes dans le réseau réciproque et la zone de Brillouin. En fin nous avons abordé le principe du pseudo-potentiel combiné aux ondes planes pour décrire les électrons du cœur, et nous avons décrit les deux types de pseudo-potentiels *ab-initio* utilisés dans calculs, soit celui à norme-conservée et celui de Vanderbilt (ultra-soft).

Nous avons également procédé à une brève description du logiciel de simulation et de modélisation « Materials Studio » utilisé dans notre présente étude. Ce dernier ; qui est développé par l'entreprise française Dassault Systèmes -BIOVIA- ; contient une série de codes de calculs, dont le code CASTEP, qui emploie des pseudo-potentiels et une base d'onde planes.

## **Chapitre II : Simulation des propriétés de la calcite**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des simulations atomistiques que nous avons réalisé sur le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), à savoir la calcite. Pour ce dernier, nous avons calculé certaines propriétés physiques, dont les propriétés structurales (paramètres de la maille cristalline), les propriétés élastiques (constantes et modules élastiques) ainsi que les propriétés thermodynamiques (Energie de cohésion et température de Debye). A cet effet, nous avons utilisé le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) qui est basé sur la théorie de la DFT. Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, nous avons adopté des pseudo-potentiels pour décrire les noyaux et les électrons du cœur, et une base d'onde plane limitée pour traitées les électrons de valence.

## II. 2. Méthodologie de calcul

Nous avons utilisé le code CASTEP, qui obéit à la théorie de la DFT, dans le but d'effectuer l'étude de certains propriétés physiques du polymorphe anhydre le plus stable du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), à savoir la calcite. En premier lieu, les propriétés structurales ont été étudiées. La convergence des paramètres de la maille cristalline de la calcite a été étudiée par rapport à la densité de la grille de points-k, utilisée pour l'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, ainsi qu'à la taille de la base d'ondes planes, définie par la valeur de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . En deuxième lieu, en exploitant la maille optimisée qui a pour paramètres les valeurs déterminées dans l'étude précédente, les propriétés élastiques de la calcite ont été déterminées. A cet effet, quatre études de convergence des constantes élastiques ont été menées : la première par rapport à l'amplitude du paramètre de déformation élastique ( $\delta$ ), une par rapport au nombre de points du fit parabolique de la courbe de la densité de l'énergie de déformation élastique, une par rapport à la densité de la grille de points-k, et en fin une par rapport à  $E_{\text{cut}}$ . Les constantes élastiques obtenues après convergence ont été ensuite comparées aux valeurs expérimentales rapportées dans la littérature. En utilisant les moyennes dites de Voigt, Reuss et Hill, nous avons pu évaluer différents modules élastiques, tels que : le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson, à partir des constantes élastiques. En dernier lieu, nous avons procédé à l'évaluation de différentes propriétés thermodynamiques de la calcite, dont l'énergie de cohésion et la température de Debye.

Lors des études précédentes, portant sur les trois classes de propriétés physiques, deux types de pseudo-potentiels ont été adoptés pour décrire les noyaux et les électrons du cœur, soit le pseudo-potential ultra-soft et le pseudo-potential norm-concerving. Dans l'ensemble des calculs exécutés

ici, la valence est constituée des orbitales  $3s$ ,  $3p$  et  $4s$  du calcium, des orbitales  $2s$  et  $2p$  du carbone, des orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'oxygène.

Par ailleurs, deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations ont été utilisées, soit l'approximation la variante de Perdew-Zunger (PZ) [63] de la fonctionnelle LDA et la variante de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [49] de la fonctionnelle GGA. Ainsi l'impact de ces différents paramètres d'entrée sur les propriétés calculées de la calcite a été déterminé et analysé.

### II. 3. Les paramètres de la maille cristalline

Les paramètres de la maille cristalline font partie des paramètres d'entrée nécessaires pour exécuter un calcul avec le code CASTEP, ou tout autre code *ab-initio*. Ces propriétés structurales sont fondamentales et nécessaires pour l'étude des autres propriétés physiques, telles que les propriétés élastiques ou thermodynamiques.

Comme cela a été indiqué précédemment, dans ce travail nous nous sommes limités à l'étude de la phase la plus stable du  $\text{CaCO}_3$ , à savoir la calcite. Les caractéristiques cristallographiques déterminés expérimentalement pour ce polymorphe du carbonate de calcium, sont résumés dans le tableau II.1

**Tableau II. 1:** Les paramètres de maille et le groupe d'espace de la calcite.

Polymorphes	Maille conventionnelle	Nombre d'atomes par maille	Paramètres de maille	Groupe d'espace
Calcite [64]	Trigonale	Ca= 2 O= 6 C= 2	$a = 6.361 \text{ \AA}$ $\alpha = 46,6^\circ$	$R\bar{3}m$

La détermination de l'état d'équilibre est nécessaire dans l'étude de toutes les propriétés physiques des solides cristallins. Afin de déterminer la configuration d'équilibre d'un cristal une estimation des positions atomiques ainsi que des paramètres de la maille doivent être faite au début du calcul DFT. Dans notre cas précis, les valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X des positions des atomes (Ca, C, O) ainsi que des paramètres de maille primitive de la calcite ont été prises comme valeurs de départ. La configuration d'équilibre recherchée est obtenue suite à un calcul de relaxation où les positions atomiques ainsi que les paramètres de la

maille sont optimisés simultanément jusqu'à atteindre le minimum d'énergie, défini par des critères de convergences (force, contrainte) préalablement choisis. Dans le code CASTEP, la relaxation est réalisée grâce à l'algorithme de prédiction et correction BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno), qui permet d'accéder à la configuration d'équilibre de manière intelligente. Pour ce faire, l'énergie de chaque configuration intermédiaire est évaluée par DFT, en résolvant de manière auto-cohérente les équations de Kohn-Sham. Les forces agissant sur chaque atome du système sont également évaluées à chaque itération en employant le théorème de Hellmann-Feynman.

Dans cette première étape du travail, nous avons réalisé des calculs d'optimisations géométriques visant à déterminer les paramètres de maille de la calcite à l'équilibre. Pour ce faire, nous avons mené deux études de convergence : l'une par rapport à la densité de la grille des points-k et une autre par rapport à la taille de la base d'ondes planes définie par la valeur de  $E_{\text{cut}}$ . Dans ces études, nous avons adoptée deux fonctionnelle d'échanges et corrélations différentes (LDA-PZ et GGA-PBE) et deux types de pseudo potentiels (Ultra-soft et Norm-concerving). Les résultats obtenus ont été analysés et comparés aux résultats expérimentaux, cela nous a permis de déterminer l'effet du type de la fonctionnelle d'échange et corrélation et le type du pseudo-potentiels sur la qualité des résultats obtenus.

### **II. 3. 1. Effet du pseudo-potentiel**

Cette étude vise à déterminer l'impact du type du pseudo-potentiel, ultra-soft ou norm-concerving, sur les paramètres de la maille primitive ( $a$  et  $\alpha$ ) de la calcite. Pour ce faire, nous nous sommes limités ici à l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBE. Nous avons mené deux études de convergence des paramètres de maille, l'une par rapport à la grille des points-k et l'autre par rapport à l'énergie de coupure. Les paramètres de convergence obtenus dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE seront utilisés directement par la suite pour la fonctionnelle LDA-PZ sans étude supplémentaire.

#### **II. 3. 1. 1. Convergence par rapport à la grille des points-k**

Dans l'étude de la convergence des paramètres de la maille primitive de la calcite ( $a$  et  $\alpha$ ) par rapport à la grille des points-k, utilisée dans l'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, nous avons utilisés des grilles uniformes de type Monkhorst et Pack. La densité de celles-ci a été variée de  $(2 \times 2 \times 2)$  à  $(10 \times 10 \times 10)$ . Lors de ces calculs les paramètres de CASTEP adoptés sont comme suit :

- Le décalage des grilles de points-k : (0.5, 0.5, 0.5) ;
- Critère de convergence des cycles SCF en énergie :  $2 \times 10^{-6}$  eV/atome ;
- Force maximale : 0.03 eV/Å ;
- Déplacement maximal : 0.002 Å ;
- Contrainte maximale : 0.05 GPa.

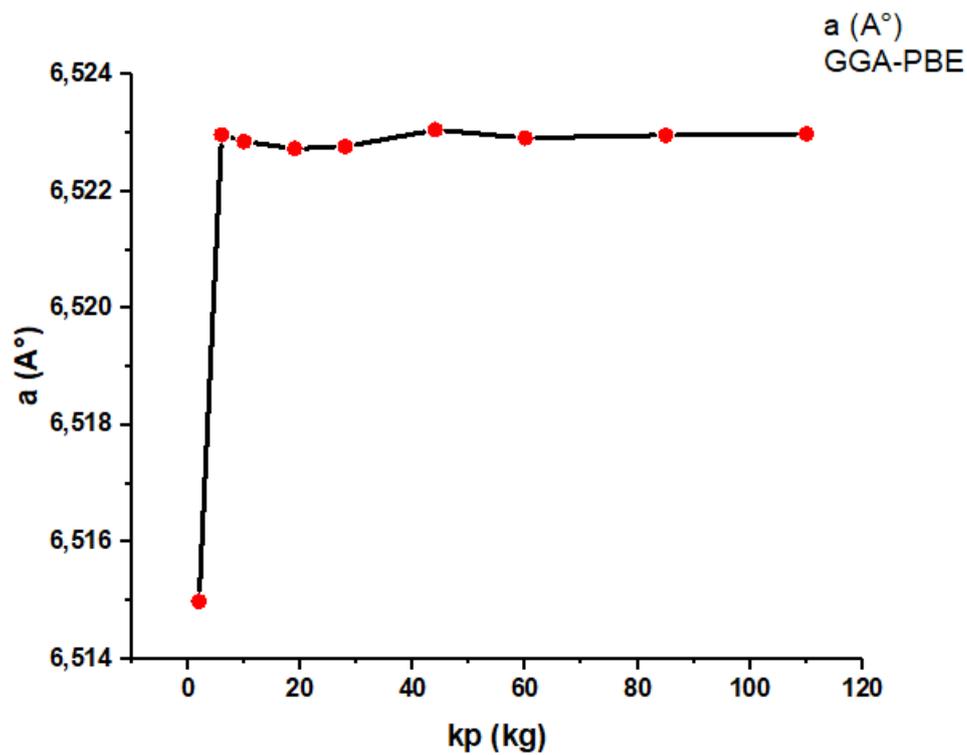
Pour chaque grille adoptée, le nombre de points-k utilisé effectivement dans le calcul a été réduit par symétrie, et cela pour une meilleure efficacité numérique. Par exemple, pour la grille (  $2 \times 2 \times 2$  ) le nombre de points-k a été réduit de 8 à 2, alors que pour la grille (  $10 \times 10 \times 10$  ) ce nombre a été réduit de 1000 à 110. Les structures ont été optimisées en utilisant l'algorithme BFGS. Lors de cette étude l'énergie de coupure a été fixée à une valeur raisonnable. Les valeurs adoptées sont  $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ , pour le potentiel ultra-soft, et  $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ , pour le potentiel norm-conserving. Ces valeurs seront optimisées lors de la prochaine étude. Les résultats relatifs à l'utilisation de la fonctionnelle d'échange obtenus sont résumés dans les tableaux (II.2, II.3) et représentés dans les figures (II.1, II.2, II.3 et II.4).

**Tableau II. 2:** Valeurs des paramètres de maille de la calcite en fonction de différentes grilles de points-k et pour un pseudo-potentiel Ultra-soft ( $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE.

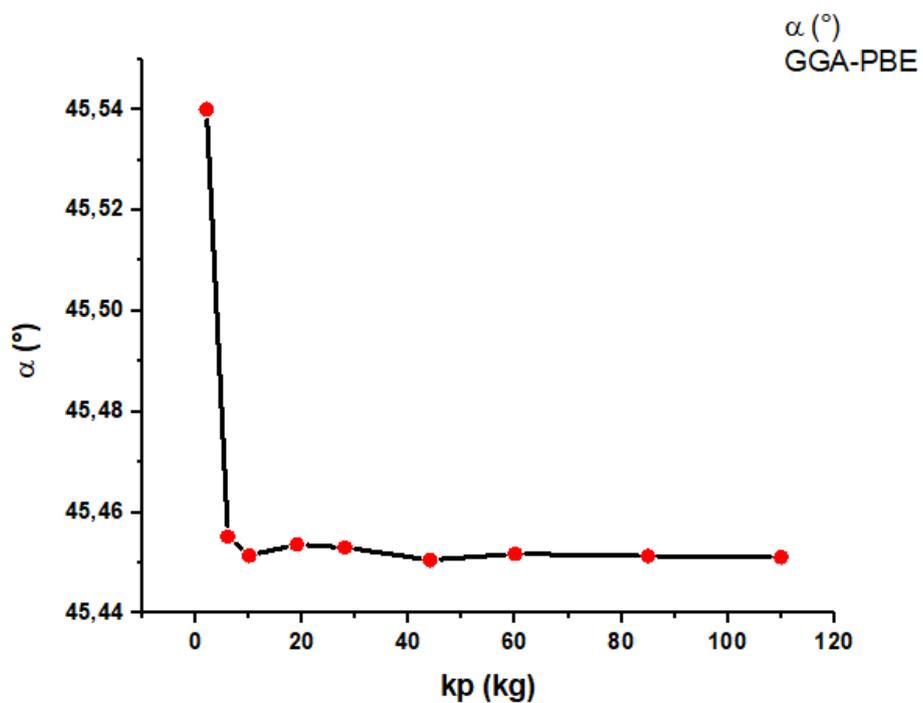
Grille de points-k (kg)	Nombre de Points-k réduites	GGA	GGA
		$a$ (Å)	$\alpha$ (°)
2 x 2 x 2	2	6.515	45,54
3 x 3 x 3	6	6.5229	45,455
4 x 4 x 4	10	6.5228	45,451
5 x 5 x 5	19	6.5227	45,454
6 x 6 x 6	28	6.5228	45,453
7 x 7 x 7	44	6.523	45,456
8 x 8 x 8	60	6.5229	45,4517
9 x 9 x 9	85	6.5229	45,4514

**Tableau II. 3:** Valeurs des paramètres de maille de la calcite en fonction de différentes grilles de points-k et pour un pseudo-potentiel Norm-conserving ( $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ ) et la fonctionnelle GGA-PBE.

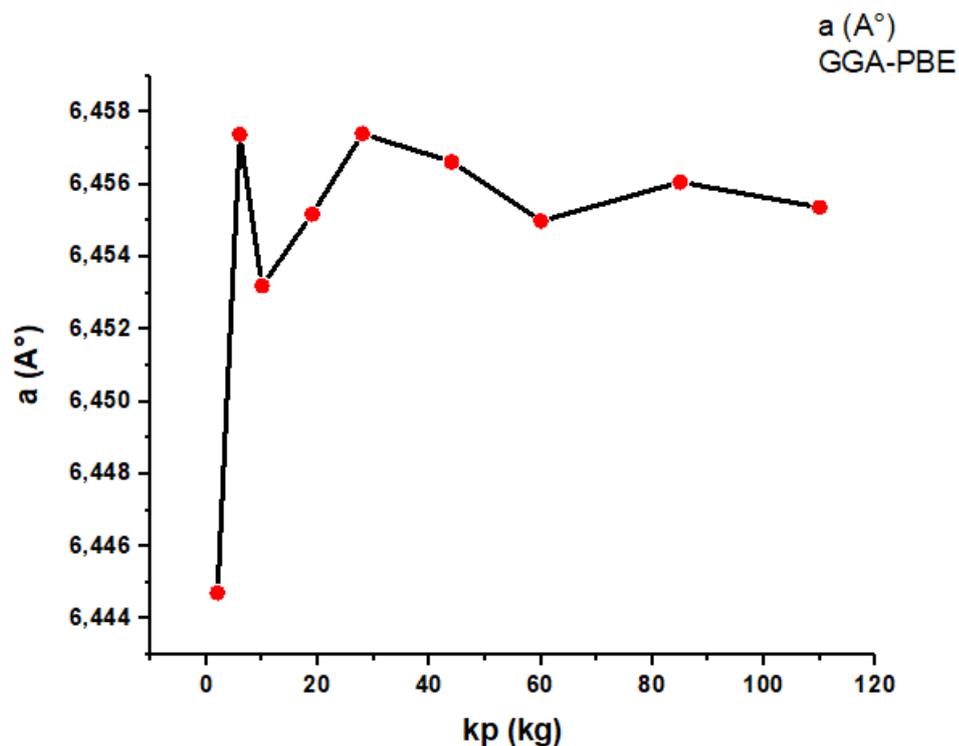
Grille de points-k (kg)	Nombre de points-k réduites	GGA	GGA
		$a$ (Å)	$\alpha$ (°)
2 x 2 x 2	2	6,445	46,118
3 x 3 x 3	6	6,457	45,977
4 x 4 x 4	10	6,454	46,030
5 x 5 x 5	19	6,455	45,995
6 x 6 x 6	28	6,457	45,979
7 x 7 x 7	44	6,457	45,984
8 x 8 x 8	60	6,455	45,996
9 x 9 x 9	85	6,456	45,986
10x 10 x 10	110	6,455	45,994



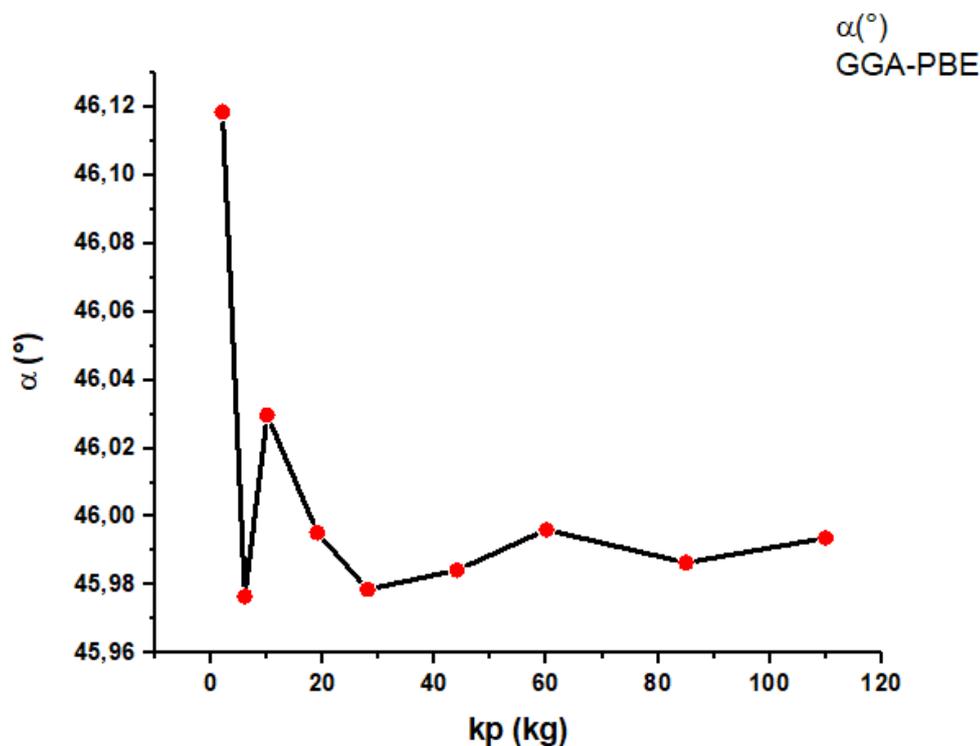
**Figure II. 1:** Evolution du paramètre de la maille  $a$ (Å) en fonction des grilles uniformes de points- $k$ , avec un pseudo-potentiels ultra-soft ( $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE.



**Figure II. 2:** Evolution du paramètre de la maille  $\alpha$ (°) en fonction des grilles uniformes de points- $k$ , avec un pseudo-potentiels ultra-soft ( $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE.



**Figure II. 3:** Evolution du paramètre de maille  $a$  (Å) de la calcite en fonction du nombre des points-k pour un pseudo-potentiel Norm-concerving ( $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE.



**Figure II. 4:** Evolution du paramètre de maille  $\alpha$  (°) de la calcite en fonction du nombre des points-k pour un pseudo-potentiel Norm-concerving ( $E_{\text{cut}} = 80\text{Ry}$ ) et une fonctionnelle GGA-PBE.

Le tableau II.2 et les graphes illustrés dans les figures (II.1 et II.2), représentent l'évolution des paramètres de maille de la calcite en fonction de différentes grilles de points-k. Dans le graph de la figure II.1 on remarque une croissance puis un palier de stabilisation des paramètres de maille  $a$  (Å) alors que dans la figure II.1, les valeurs de l'angle  $\alpha$  (°) sont en décroissance puis elles se stabilisent à partir d'un certain nombre de points-k réduits. Ces observations indiquent la convergence du calcul de ces deux paramètres, exécuté avec le pseudo-potentiel Ultra-soft et la fonctionnelle GGA-PBE. La convergence est atteinte à 60 points-k qui correspond à une grille (8×8×8).

Le tableau II.3 et les figures (II.3 et II.4) représentent les résultats obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE et le pseudo-potentiel Norm-concerving. Les courbes relatives au pseudo-potentiel norm-concerving présentent un aspect moins plat dans la partie des grands nombres de points-k comparées à celles du pseudo-potentiel ultra-soft. Le graphe dans la figure II.3 montre une croissance des valeurs de  $a$  (Å) par rapport au points-k, avant sa convergence, alors que le graphe dans la figure II.4 indique une convergence précédé d'une décroissance des valeurs  $\alpha$  (°). La convergence est atteinte à 60 points-k qui correspond à une grille (8×8×8).

### II. 3. 1. 2. Convergence par rapport à l'énergie de coupure $E_{cut}$

L'étude de la convergence des paramètres de maille de la calcite par rapport à l'énergie de coupure est réalisée en adoptant les deux types de pseudo potentiels (Ultra-soft et Norm-concerving), l'énergie de coupure est variée manuellement entre  $E_{cut}= 20$  à 110 Ry, et la grille de points-k utilisée est celle déterminée dans l'étude de convergence précédente, c'est-à-dire  $kg = (8 \times 8 \times 8)$  toute en gardant les mêmes paramètres de calcul CASTEP utilisés précédemment.

Le tableau II.4 et les figures (II.5 et II.6) montrent la convergence des paramètres de la maille cristalline de la calcite aux environs de  $E_{cut}= 60$  Ry pour un pseudo-potentiel Ultra-soft et fonctionnelle GGA-PBE, ce qui correspond aux valeurs optimisée et définitives suivantes :

$$a_{optim}^{GGA} = 6.440 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha_{optim}^{GGA} = 46.199^\circ$$

D'autre part, Le tableau II.5 et la figure (II.7 et II.8) montrent les courbes concernant les calculs effectués avec un pseudo-potentiel Norm-concerving et une fonctionnelle GGA-PBE, ces derniers se stabilisent à une valeur d'énergie de coupure  $E_{cut}= 100$  Ry. Les paramètres de convergence optimisés de la maille cristalline de la calcite sont donc :

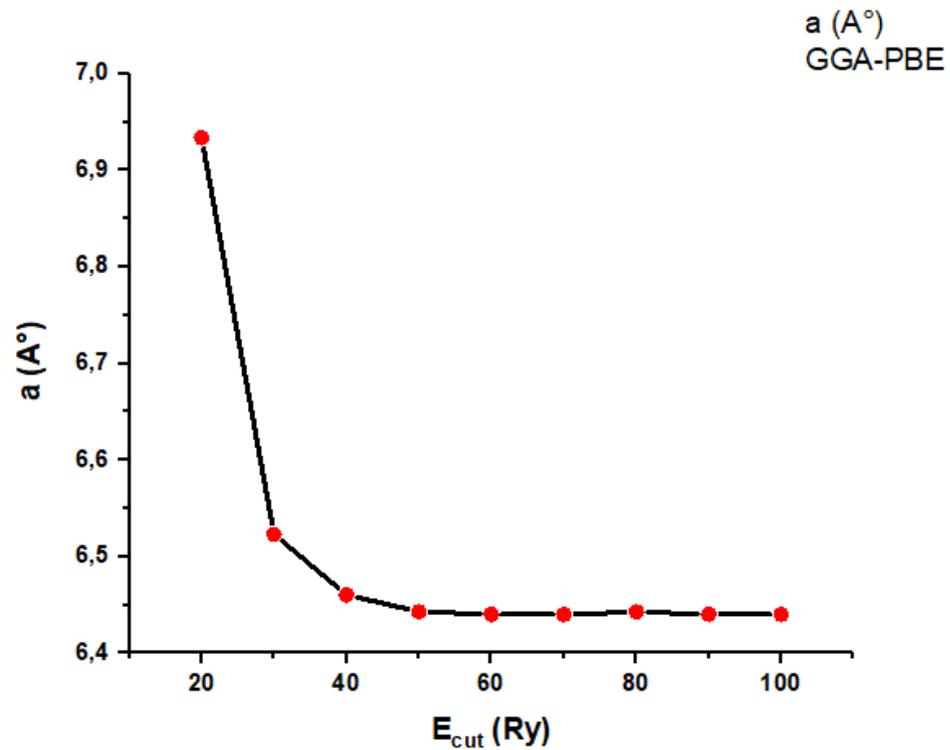
$$a_{optim}^{GGA} = 6.4461 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha_{optim}^{GGA} = 46,099^\circ$$

**Tableau II. 4:** Valeurs des paramètres de maille de la calcite pour une grille de points-k (8×8×8) et un pseudo-potentiel Ultra-soft et différentes valeurs de l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ).

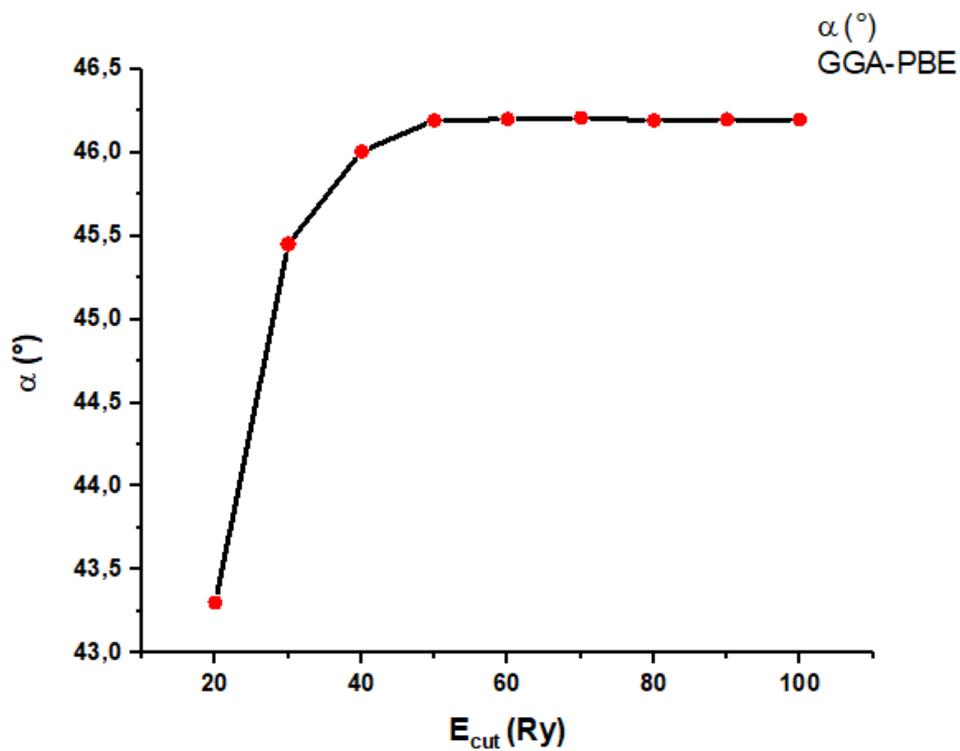
$E_{\text{cut}}$ (Ry)	GGA-PBE $a$ (Å)	GGA-PBE $\alpha$ (°)
20	6.9338	43.3028
30	6.5229	45.4516
40	6.46035	46.0063
50	6.4425	46.1927
60	6.4401	46.1992
70	6.4399	46.2064
80	6.4427	46.1921
90	6.4403	46.1968
100	6.4400	46.1969

**Tableau II. 5:** Valeurs des paramètres de maille de la calcite pour un nombre de points-k réduites de 60 kg, un pseudo-potentiel Norm-concerving et différentes valeurs de l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ).

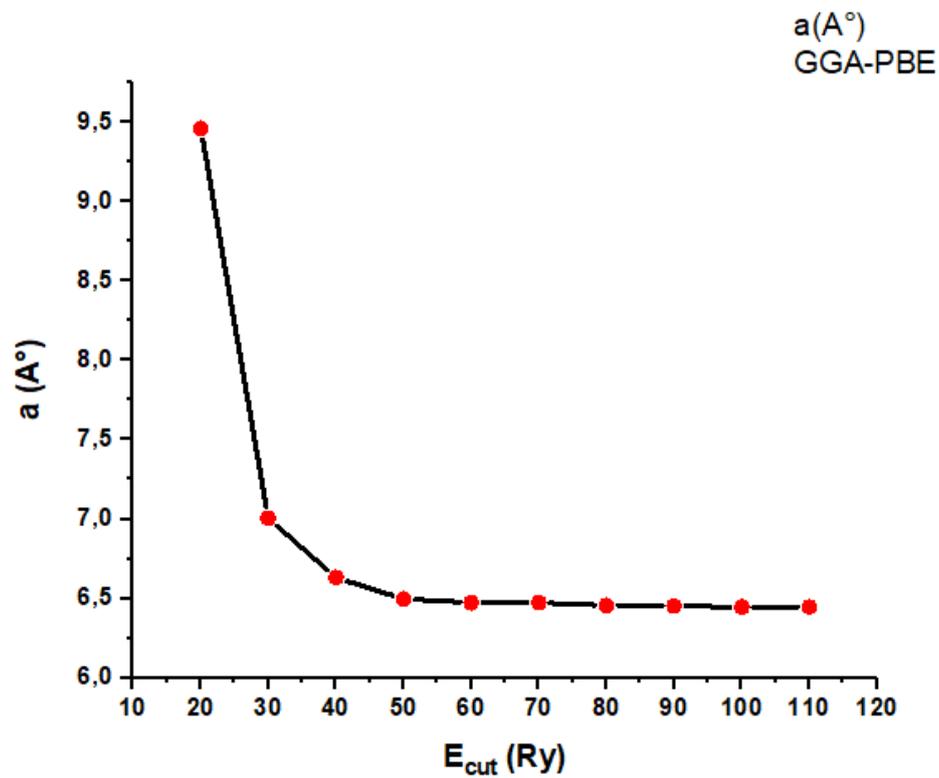
$E_{\text{cut}}$ (Ry)	GGA-PBE $a$ (Å)	GGA-PBE $\alpha$ (°)
20	9.4622	43.5510
30	7.0044	45.9014
40	6.6316	44.8538
50	6.4967	45.788
60	6.4733	45.875
70	6.4731	45.857
80	6.4555	45.9927
90	6.4522	46.0319
100	6.4461	46.0991
110	6.44615	46.1007



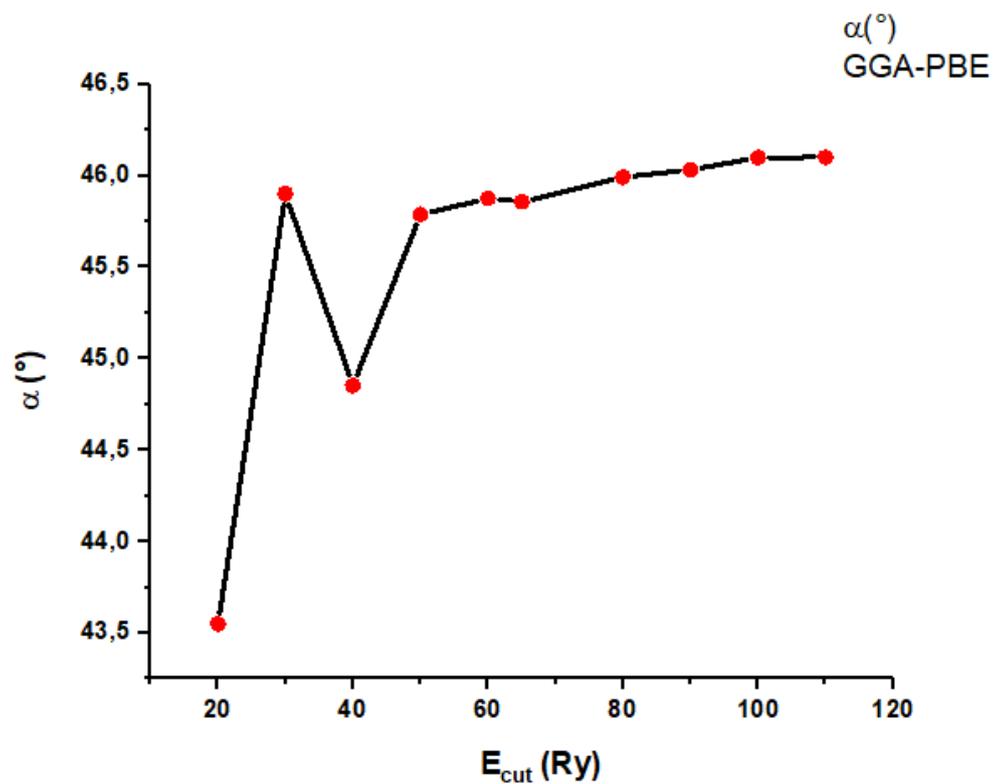
**Figure II. 5:** Evolution du paramètre de maille  $a$  (Å) de la calcite en fonction de  $E_{\text{cut}}$  pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel ultra-soft.



**Figure II. 6:** Evolution du paramètre de maille  $\alpha$  (°) de la calcite en fonction de  $E_{\text{cut}}$  pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel ultra-soft.



**Figure II. 7:** Evolution du paramètre de maille  $a$  (Å) de la calcite en fonction de  $E_{\text{cut}}$  pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel Norm-conserving.



**Figure II. 8:** Evolution du paramètre de maille  $\alpha$  ( $^{\circ}$ ) de la calcite en fonction de  $E_{\text{cut}}$  pour une grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et un pseudo-potentiel Norm-conserving.

En plus de déterminer les valeurs des paramètres de la maille de calcite à l'équilibre, nous avons montré que ces derniers convergent pour les deux pseudo-potentiels pour une même grille de point-k de (8×8×8). Cependant, la convergence des paramètres de mailles est plus rapide pour le pseudo-potentiel ultra-soft,  $E_{\text{cut}} = 60\text{Ry}$ , que pour le pseudo-potentiel norm-converging,  $E_{\text{cut}} = 100\text{Ry}$ . Par conséquent, pour une même précision il est plus avantageux, d'un point de vue numérique d'utiliser les pseudo-potentiels ultra-soft que norm-converging, surtout quand on ne dispose pas de ressources de calcul suffisantes. C'est pour cela que dans la suite de ce travail on n'utilisera que des pseudo-potentiels de type ultra-soft.

### II. 3. 2. Effet de la fonctionnelle d'échange et corrélations

Précédemment, nous avons pu déterminer les paramètres de la maille primitive de la calcite en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélations GGA-PBE. Dans ce qui suit nous n'allons pas refaire les études de convergence par rapport à la grille des points-k et l'énergie de coupure au cas de la fonctionnelle LDA-PZ, mais nous allons plutôt appliquer directement les paramètres de convergence obtenus dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Dans les calculs en question, nous avons utilisé des pseudo-potentiels de type ultra-soft.

Les paramètres de la maille primitive de la calcite obtenue en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ avec des pseudo-potentiels ultra-soft, sont représentés dans le tableau II.6.

Pour une maille Rhomboédrique de la calcite, l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est évalué comme suit :

$$\Delta_a \% = \frac{a_{\text{calc}} - a_{\text{exp}}}{a_{\text{exp}}} \quad (2.1)$$

**Tableau II. 6:** Les valeurs des paramètres de maille de la calcite Rhomboédrique calculées avec le pseudo potentiel Ultra soft, et l'écart par rapport aux valeurs expérimentales.

	GGA-PBE	LDA-PZ	Paramètres expérimentales [64].
$a$ (Å)	6.440 (+1 %)	6.171 (- 3.2 %)	6.375
$\alpha$ (°)	46.199 (+ 0,2%)	47.381 (+ 2,78)	46.10

On note que la valeur du paramètres de maille  $a$  de la calcite obtenu avec la fonctionnelle GGA-PBE est supérieure à la valeur expérimentale alors que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ est inférieure. La valeur obtenue avec la fonctionnelle GGA-PBE présente un meilleur accord avec la valeur expérimentale que celle obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ. En effet, La valeur GGA-PBE présente une surestimation, par rapport à la valeur expérimentale, d'environ +1%, alors que celle de LDA-PZ présente, quant à elle, une sous-estimation d'environ -3.2%. Ces incertitudes sont typiques des calculs DFT avec des fonctionnelles dites standard. Par ailleurs, en montrant une surestimation des paramètres de maille par la GGA-PBE et une sous-estimation par la LDA-PZ, nous avons reproduit une tendance générale, bien établie en DFT.

## II. 4. Les propriétés élastiques

### II. 4. 1. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques décrivent l'élasticité d'un solide et permettent de déterminer ses différentes propriétés élastiques. Elles mettent en avant la relation entre les forces qui opèrent dans le solide et les déformations mécaniques qui en résultent. Elles nous informent par conséquent sur le niveau de rigidité, de stabilité et de l'anisotropie du solide étudié.

Dans le présent travail, les constantes élastiques de la calcite sont déterminées par ladite méthode directe. Celle-ci consiste à appliquer des déformations, de différentes symétries avec différentes amplitudes, à la maille et calculer l'énergie élastique ainsi emmagasinée. La calcite étant un cristal trigonal (ou rhomboédrique) elle possède six constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}$  (1.10). Ainsi la détermination de ces constantes élastiques nécessite l'application de six déformations de symétries différentes. Les déformations appliquées sont les suivantes :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_4 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_5 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_3 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \delta/2 \\ 0 & 0 & \delta/2 \\ \delta/2 & \delta/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Avec  $\delta$  est le paramètre de déformation.

A partir de des déformations précédentes, il est possible de remonter aux expressions des densités d'énergie élastique (1.15). Ces dernières dépendent des constantes élastiques, comme suit:

$$\bar{\epsilon}_1 \rightarrow U_1 = (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \quad (2.8)$$

$$\bar{\epsilon}_2 \rightarrow U_2 = (C_{11} - C_{12}) \delta^2 \quad (2.9)$$

$$\bar{\epsilon}_3 \rightarrow U_3 = \frac{1}{2} (C_{11} + 2 C_{13} + C_{33}) \delta^2 \quad (2.10)$$

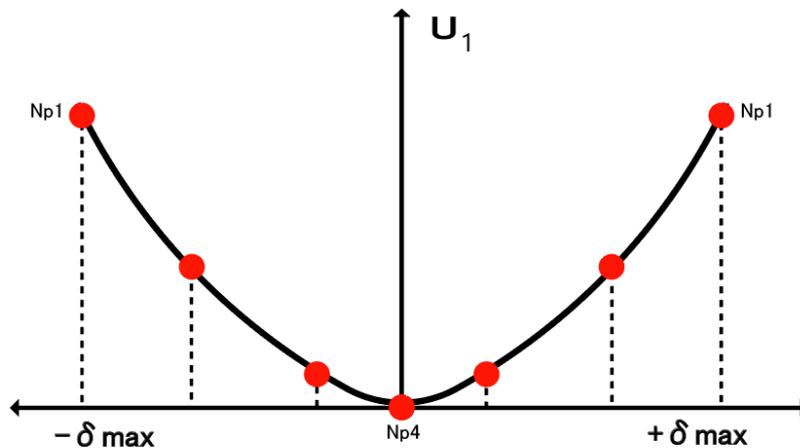
$$\bar{\epsilon}_4 \rightarrow U_4 = \frac{1}{2} (C_{11} - 2 C_{13} + C_{33}) \delta^2 \quad (2.11)$$

$$\bar{\epsilon}_5 \rightarrow U_5 = \frac{1}{2} (C_{11} - 2 C_{14} + C_{44}) \delta^2 \quad (2.12)$$

$$\bar{\epsilon}_6 \rightarrow U_6 = (C_{44}) \delta^2 \quad (2.13)$$

Pour les six déformations précédentes, une valeur maximale ( $\delta_{\max}$ ) du paramètre de déformation est adoptée. Chaque déformation est appliquée plusieurs fois avec des amplitudes inférieures ou égales à  $\delta_{\max}$ , ceci correspond au nombre de points allant être utilisés pour l'application d'un fit (ou ajustement) parabolique. Cette procédure permet de générer un système de six équations algébriques qui permettent de remonter aux six constantes élastiques indépendantes de la calcite. La constante  $C_{66}$  sera déterminé en utilisant la relation :  $C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ .

Pour une déformation  $\bar{\epsilon}_1$  et une amplitude maximale de déformation  $|\delta_{\max}|$  appliquées à une maille, la courbe du fit parabolique  $U_1 [\delta]$  sera de la forme représentée dans la figure II.9, avec ( $N_p$ ) correspond au nombre de points du fit parabolique, il spécifie le nombre de structures déformées qui sont générées,



**Figure II. 9 :** Parabole typique de  $U[\delta]$ , montrant les points du fit parabolique ( $N_p$ ) correspondants aux valeurs égales et inférieures à  $\delta_{\max}$  adoptées.

Chaque maille déformée correspondant à une amplitude de déformation ( $\delta$ ) a été sujette à relaxation atomique tout en conservant les paramètres de maille invariants. Ces calculs ont été exécutés avec le code CASTEP en utilisant exclusivement des pseudo-potentiels de type ultra-soft. Ces derniers, ont montré lors de l'étude des paramètres de la maille qu'ils sont plus efficaces, d'un point de vue numérique, que les pseudo-potentiels de type norm-converging.

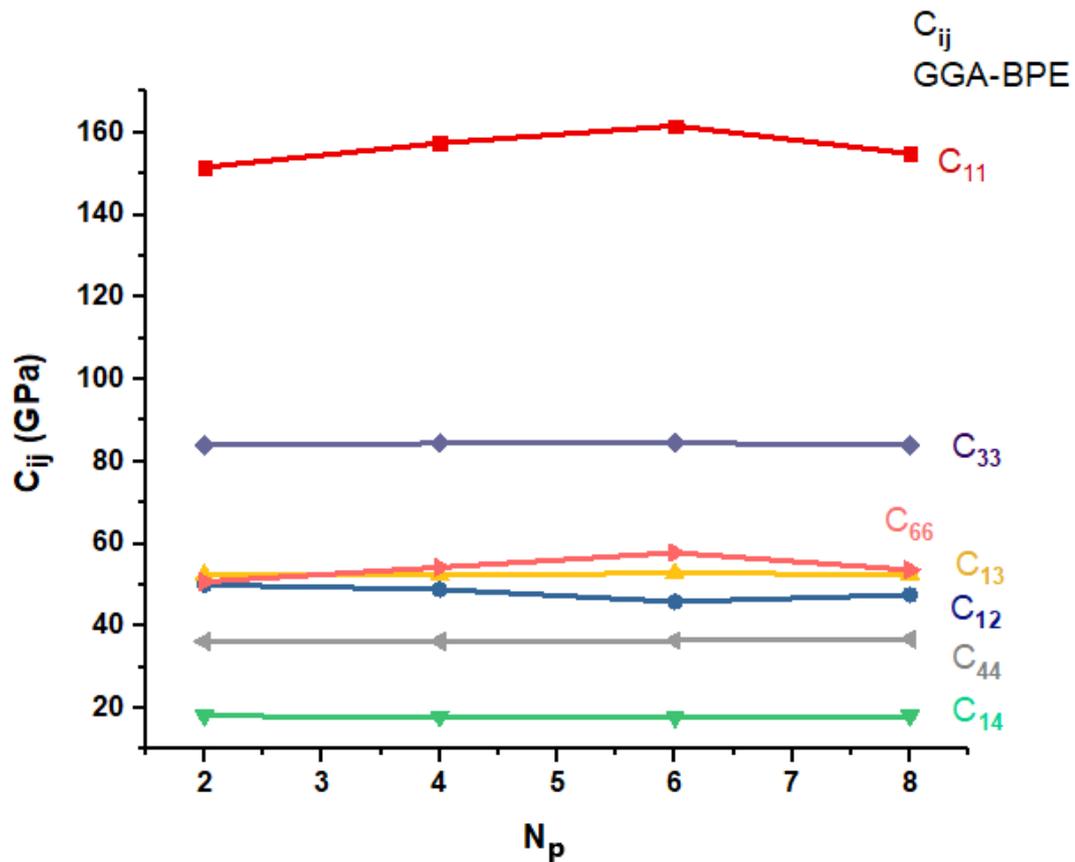
Afin de déterminer les constantes élastiques de la calcite à l'équilibre, nous avons entrepris trois études de convergence. La première étant un test de convergence des constantes élastiques par rapport au nombre de points du fit parabolique, la seconde est par rapport à une valeur maximale du paramètre de déformation  $\delta_{max}$  et une dernière par rapport à l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Dans l'ensemble de ces calculs, une grille de points-k de  $(8 \times 8 \times 8)$  a été utilisée ainsi que la fonctionnelle d'échange et corrélations GGA-PBE.

#### II. 4. a. Convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique

Nous avons effectué cette étude de convergence sur la maille de la calcite à l'équilibre, en adoptant une fonctionnelle GGA-PBE et des pseudo-potentiels Ultra-soft. Les fonctions d'ondes des électrons de valence sont décrites par une base d'ondes planes dont la taille correspond à  $E_{cut} = 60\text{Ry}$ . L'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin a été faite à travers une grille homogène de Monk-host et Pack de  $(8 \times 8 \times 8)$  avec un décalage de  $(0.5, 0.5, 0.5)$ . La valeur de  $\delta_{max}$  est fixée à 0.003, et le nombre de points du fit parabolique ( $N_p$ ) a été varié manuellement de 2 à 8 avec un pas de deux. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.7 et représentés dans la figure II.10

**Tableau II. 7:** Valeurs des constants élastiques de la calcite en fonction du nombre de point du fit parabolique ( $N_p$ ).

$N_p$	GGA-PBE						
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
2	151.61	50.03	52.52	-18.13	84.09	36.28	50.79
4	157.47	48.94	52.56	-17.92	84.44	36.33	54.26
6	161.66	45.96	52.85	-17.73	84.50	36.47	57.85
8	154.92	47.62	52.66	-18.12	84.01	36.85	53.65



**Figure II. 10:** Evolution des constantes élastiques  $|C_{ij}|$  de la calcite en fonction du nombre de points du fit parabolique.

D'après les résultats obtenus (tableau II.7 et figure II.10), on remarque une certaine insensibilité des valeurs des constantes d'élasticité ( $C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}$ ) par rapport à la variation du nombre de points du fit parabolique. Les constantes élastiques ( $C_{11}, C_{12}, C_{66}$ ) présentent une faible variation pour des nombres de points 2 et 4. Cependant, pour le nombre de points égal à 6 on remarque un écart relativement important des valeurs  $C_{ij}$  puis un retour aux valeurs de convergence pour un nombre de points égal à 8. On a donc choisis, la valeur des points du fit parabolique de convergence des constantes élastiques égal à 4.

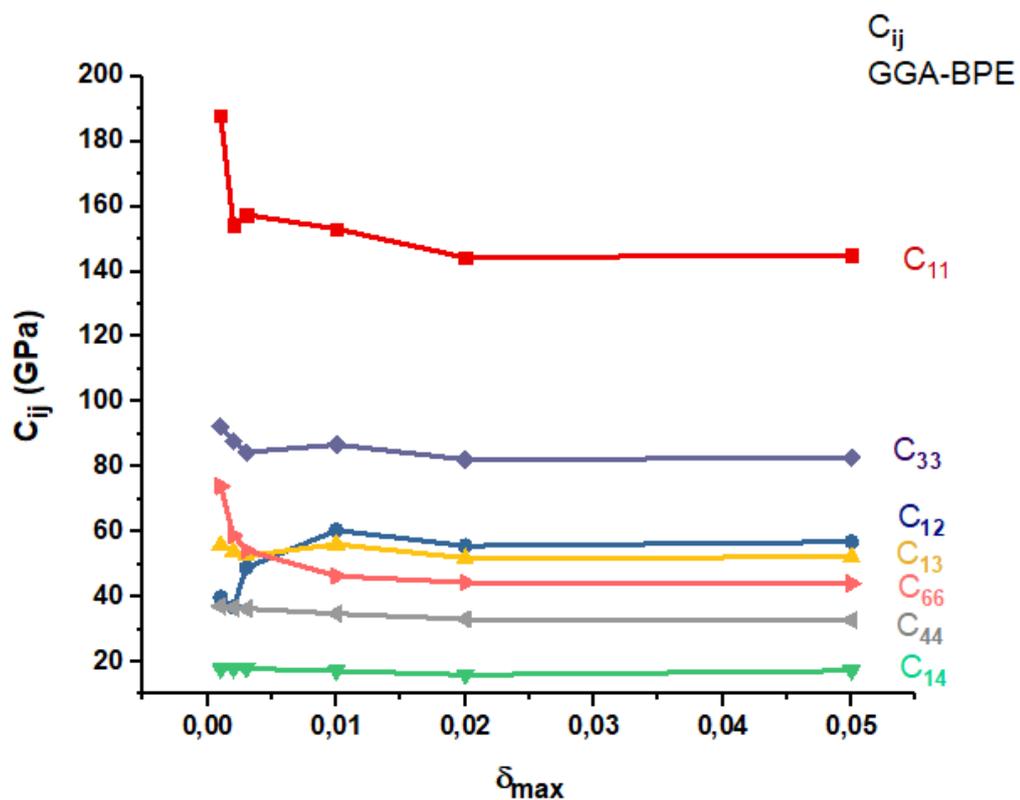
#### II. 4. b. Convergence par rapport aux valeurs de $\delta_{\max}$

L'étude de la Convergence des constantes élastiques par rapport à la valeur maximale du paramètre de déformation  $\delta_{\max}$  a été faite, en variant sa valeur de 0.001 à 0.05. Comme dans l'étude précédente, les calculs réalisés ont été faits en utilisant une fonctionnelle GGA-PBE et des pseudo-potentiels Ultra-soft. Les fonctions d'ondes des électrons de valence sont décrites par un

$E_{\text{cut}}= 60\text{Ry}$ . L'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin a été faite à travers une grille homogène de Monk-host et Pack de  $(8\times 8\times 8)$  avec un décalage de  $(0.5, 0.5, 0.5)$ . La valeur de convergence du nombre de points utilisés dans le fit parabolique, c'est-à-dire 4, a été utilisée. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.8 et représentés dans la figure II.11.

**Tableau II. 8:** Valeurs des constants élastiques en fonction de l'amplitude de déformation maximale ( $\delta_{\text{max}}$ ).

$\delta_{\text{max}}$	GGA-PBE						
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
0.001	187.89	39.82	55.94	-17.8	92.30	37.10	74.04
0.002	154.43	36.8	53.93	-17.98	87.75	36.63	58.82
0.003	157.47	48.94	52.56	-17.92	84.44	36.33	54.26
0.01	153.13	60.41	56.15	-17.21	86.76	34.80	46.36
0.02	144.32	55.66	51.95	-15.98	82.21	33.07	44.33
0.05	145.10	65.88	52.25	-17.27	82.67	32.81	44.11



**Figure II.11 :** Evolution des  $|C_{ij}|$  la calcite en fonction l'amplitude de déformation maximale.

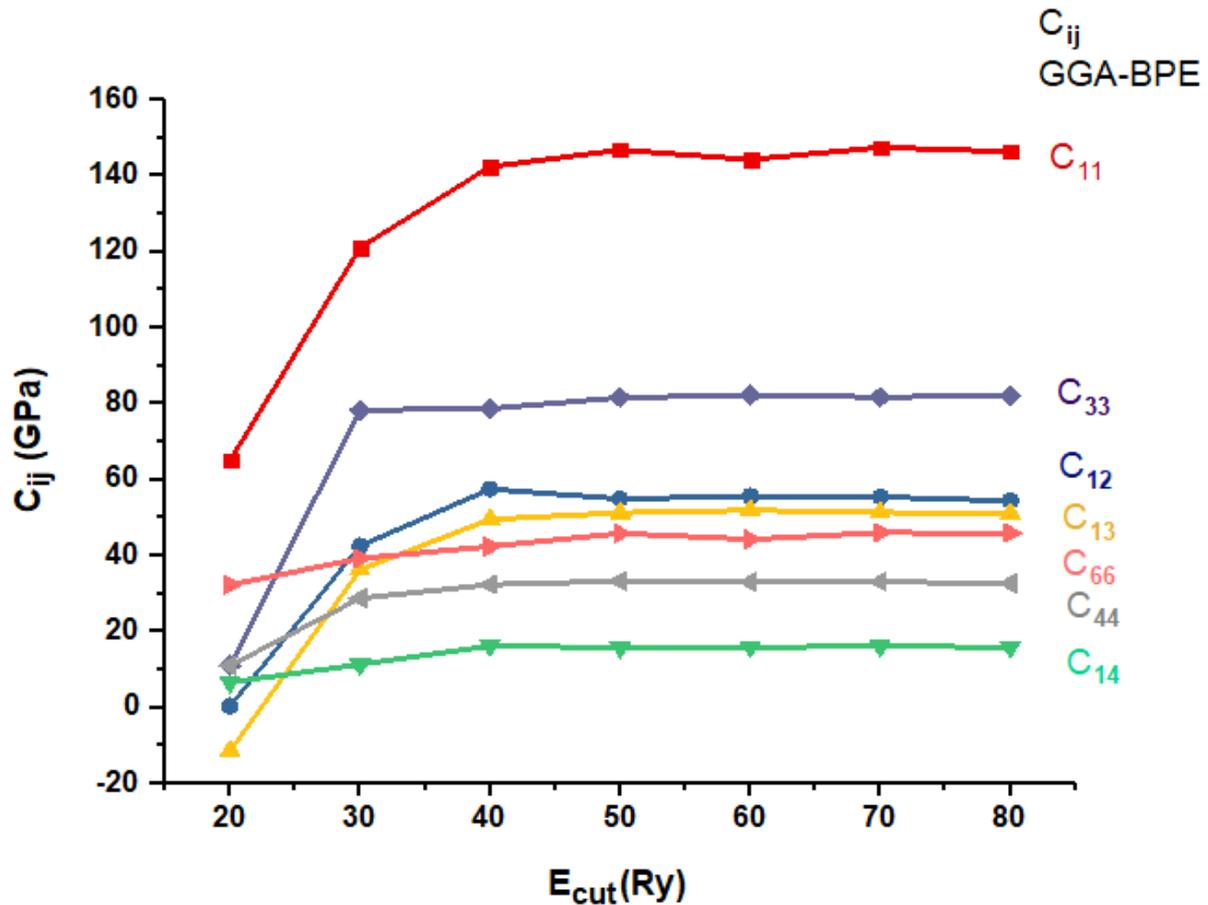
D'après les résultats obtenus, une variation relativement importante a été enregistrée pour les valeurs de  $\delta_{\max} = 0.001, 0.002$  et  $0.003$ . Une stabilisation des courbes d'évolution a été enregistrée pour la valeur  $\delta_{\max} = 0.02$ . Cette dernière a été donc adoptée comme valeur de convergence.

#### II. 4. d. Convergence par rapport à l'énergie de coupure $E_{\text{cut}}$

Une dernière étude de convergence des constantes élastiques a été menée. Celle-ci concerne l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Nous avons utilisé des pseudo-potentiels de type Ultra-soft avec une fonctionnelle GGA-PBE. La grille de points-k utilisée est celle déterminée par la convergence du paramètre de la maille, soit  $k_g = (8 \times 8 \times 8)$ , avec un décalage de  $(0.5, 0.5, 0.5)$ . Les valeurs du paramètres de déformation maximale ainsi que du nombre des points du fit parabolique ont été prises égales aux valeurs de convergences, obtenues dans les deux études précédentes, à savoir 0.02 et 4. L'énergie de coupure est variée de 20 à 80Ry par pas de 10Ry. Les résultats sont résumés dans le tableau II. 9 et représentés dans la figure II.12.

**Tableau II. 9:** Valeur des constantes élastique de la calcite pour une grille points-k  $(8 \times 8 \times 8)$ , un pseudo-potentiel Ultra-soft, une fonctionnelle (GGA-PBE) et différentes énergies de coupure.

$E_{\text{cut}}$ (Ry)	GGA-PBE						
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
20	65.04	0.39	-11.45	-6.68	11.05	11.05	32.32
30	121.14	42.56	36.327	-11.378	78.37	28.77	39.29
40	142.43	57.55	49.55	-16.258	78.71	32.40	42.44
50	146.86	55.00	51.30	-15.84	81.66	33.33	45.93
60	144.33	55.67	51.95	-15.98	82.21	33.07	44.33
70	147.54	55.467	51.40	-16.148	81.76	33.14	46.04
80	146.38	54.417	51.11	-15.94	82.13	32.73	45.98



**Figure II. 112:** Évolution des constantes élastiques  $|C_{ij}|$  de la calcite en fonction de l'énergie de coupure avec GGA-PBE et un pseudo-potentiel Ultra-soft.

La figure II.12 montre une forte variation des constantes élastique de la calcite entre 20 et 80Ry. La hiérarchie correcte des constantes élastiques est établie à partir de 40Ry et la convergence des valeurs est atteinte à partir d'une énergie de coupure de 50Ry. La valeur de convergence de l'énergie de coupure choisie pour les constantes élastiques est de 60Ry, qui est la même que celle adoptée pour les paramètres de la maille cristalline en utilisant des pseudo-potentiels de type ultra-soft.

Dans le cas de la fonctionnelle d'échange et corrélation LDA-PZ, il n'est pas nécessaire de refaire les trois études de convergence précédentes relatives aux constantes élastiques, à savoir le paramètres de déformation, le nombre de points du fit parabolique et l'énergie de coupure. Nous avons ainsi déterminé les constantes de la calcite en utilisant la fonctionnelle LDA-PZ en utilisant les paramètres de convergence obtenus dans le cas de la fonctionnelle GGA-PBE. Dans ces calculs nous avons utilisé des pseudo-potentiels de type ultra-soft type et une énergie de coupure de 60Ry. La grille de points-k est  $(8 \times 8 \times 8)$  correspondante à 60 points-k réduits par symétrie avec

un décalage de (0.5, 0.5, 0.5). 4 points lors du fit parabolique ont été utilisés et une valeur de  $\delta_{\max}=0.02$  a été adoptée. Les calculs précédents ont été effectués sur une maille primitive de calcite dont les paramètres sont égaux à ceux obtenus lors de l'étude de convergence avec la fonctionnelle LDA-PZ, c'est à dire  $a_{\text{optim}}^{\text{LDA}} = 6.18\text{\AA}$  et  $\alpha_{\text{optim}}^{\text{LDA}} = 47.18^\circ$ . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.10.

**Tableau II. 10:** Valeurs des constantes élastiques de la calcite calculées avec un pseudo-potentiel ultra-soft et les deux fonctionnelles distinctes (GGA-PBE) et (LDA-PZ).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
GGA-PBE	144.32	55.67	51.95	-15.98	82.21	33.07	44.33
$C_{ij}$ (GPa)	(-3.4%)	(-3.9%)	(-2.7%)	(-21%)	(-3.5%)	(-3%)	(-3%)
LDA-PZ	182.06	72.39	70.71	-24.99	93.29	40.19	54.83
$C_{ij}$ (GPa)	(+22%)	(+25%)	(+32%)	(+24%)	(9.5%)	(18%)	(20%)
Expérimentales $C_{ij}$ (GPa) [23]	149.4	57.9	53.4	-20.2	85.2	34.1	45.75

Le tableau II.10 comporte les résultats obtenus concernant les constantes élastiques obtenues avec deux fonctionnelles d'échange et corrélations, à savoir GGA-PBE et LDA-PZ. En plus de ces dernières, les valeurs expérimentales rapportées par Chen et al [23], y sont aussi mentionnées. D'après ce tableau les valeurs des constantes élastiques obtenues par GGA-PBE sont systématiquement inférieures aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues par LDA-PZ sont plutôt systématiquement supérieures. La surestimation des valeurs des constantes élastiques de la LDA-PZ et leur sous-estimation par la GGA-PBE reproduit une tendance générale bien connue de la DFT. En somme, les valeurs des constantes élastiques obtenues par calculs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux car elles se situent en général dans la limite des 10% admises en DFT.

## II. 4. 2. Les modules élastiques

Comme tout autre solide, le comportement mécanique de la calcite est caractérisé par plusieurs modules élastiques dont la détermination analytique est possible, une fois les constantes élastiques obtenus. On a auparavant dans le chapitre I, défini quatre modules, soit le module de Compression, de Cisaillement, le coefficient de Poisson et le module de Young, ainsi que les

méthodes de calculs de ces derniers en exploitant les constantes élastiques de la calcite. Le tableau II.10 comporte les valeurs des modules élastiques évalués avec les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ en utilisant les méthodes de Voigt, Reuss et Hill. Les valeurs expérimentales déterminées par Chen et al [23] sont aussi mentionnées.

**Tableau II. 11:** Les modules élastiques de la calcite calculés avec des pseudo-potentiels Ultra-soft. Pour  $E_{\text{cut}}$  de convergence égale à 60Ry, un nombre de point de fit égale à 4 et  $\delta_{\text{max}} = 0.02$ .

	GGA-PBE			LDA-PZ			Valeurs expérimentales
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill	
Module Compression B (GPa)	76.66	70.51	73.59 (-3.1%)	98.34	86.84	92.59 (+22%)	75.9 [23]
Module Cisaillement G (GPa)	36.18	35.50	35.84 (+9.6%)	43.28	37.03	40.16 (+22.8%)	32.7 [23]
Coefficient de Poisson $\nu$ (GPa)	0.296	0.284	0.29 (-6%)	0.31	0.31	0.311 (+0.23%)	0.31 [23]
Module de Young E (GPa)	93.79	91.20	92.49 (+7.8%)	113.2	97.26	105.3 (+22.6%)	85.8 [23]

Les modules élastiques calculés (tableau II.11) sont en accord avec les modules élastiques expérimentaux, les comparaisons sont faites entre la valeur de la moyenne de Hill pour chaque module et la valeur expérimentale. Dans le cas de l'utilisation de la GGA-PBE, on remarque la sous-estimation du module de compression (B) et du coefficient de poisson ( $\nu$ ) de respectivement (3,05 % et 6%) et une surestimation dans le cas de la LDA-PZ de respectivement (22%, 0.23%) par rapport à la valeur expérimentale. Par contre le module de cisaillement (G) et celui de Young (E) sont surestimés pour les deux fonctionnelles distinctes mais avec des intensités différentes, dans le cas de la GGA-PBE, ils sont surestimés de respectivement (9.6 %, 7.8%), ce qui est largement inférieur à la surestimation notée dans le cas de la LDA-PZ qui est de (22.8%) pour le module (G) et (22.6 %) pour le module de Young.

De manière générale on remarque que les valeurs des modules élastiques, calculées en adoptant la fonctionnelle GGA-PBE sont plus rapprochées des valeurs expérimentales.

## II. 5. Propriétés thermodynamiques

### II. 5. 1. Energie de cohésion

L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier les liaisons entre les atomes constitutifs des matériaux [67]. Par conséquent c'est un indice des stabilités de ces solides,

L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier les liaisons entre les atomes constitutifs des matériaux [67]. Par conséquent c'est un indice des stabilités de ces solides,

L'énergie de cohésion par atome  $E_{coh}$  d'un cristal de  $CaCO_3$ , est donnée par la relation (1.30):

$$E_{coh} = [E_{maille} - Z(\varepsilon_{Ca} + \varepsilon_C + 3\varepsilon_O)] / 5Z$$

Avec,  $E_{maille}$  est l'énergie totale de la maille.  $Z$  est le nombre d'unité  $CaCO_3$  dans la maille du polymorphe en question ( $Z=2$  pour la calcite,).  $\varepsilon_{Ca}$ ,  $\varepsilon_C$ ,  $\varepsilon_O$  sont les énergies totales des atomes de calcium, carbone et oxygène, respectivement.

#### a) L'énergie totale de la maille $E_{maille}$

L'énergie de la maille cristalline de la calcite est déterminée par la relaxation de cette dernière pour les deux conditions de convergences, la grille de points-k ( $8 \times 8 \times 8$ ) et  $E_{cut} = 60$  Ry en adoptant les pseudo-potentiels Ultra-soft .les énergies de la maille obtenues avec les deux fonctionnelle utilisées sont : ( $E_{maille}^{GGA} = -4943,97$  eV et  $E_{maille}^{LDA} = -4943,67$  eV).

#### b) Calcul des énergies des atomes Ca, C et O

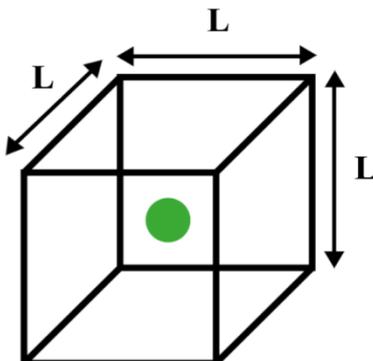
La détermination de l'énergie correspondant à chaque atome existant dans la maille cristalline d'un solide est essentielle pour le calcul de l'énergie de cohésion.

Un cube de longueur d'arrête ( $L$ ) contenant un atome ( $i$ ) unique au point de coordonnées ( $L/2$ ,  $L/2$ ,  $L/2$ ) est simulé. La longueur ( $L$ ) est choisie en sorte de minimiser les interactions entre les atomes du réseau générés par l'application des conditions aux limites périodiques par le code CASTEP. Nous avons utilisées plusieurs longueurs pour déterminer la longueur de convergence et l'énergie de l'atome correspondante. Dans ces calculs nous avons fixés les paramètres d'entrées comme suit :

- $E_{cut}^{optimisé} = 60$  Ry
- Grille a un seul point  $-k$  ; le point gamma ; ( $k_g = 1 \times 1 \times 1$ )
- le décalage de la grille points-k = ( $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ )

- Spin de la valence dans l'état fondamentale : Ca = 0 ; C = 1 ; O = 1

Et nous avons fait varier la largeur de la cellule (L) manuellement, les valeurs utilisées sont, (L = 5 ; 8 ; 10 ; 12 ; 15 ; 20 (Å)).



**Figure II. 13 :** Simulation de l'atome unique dans un cube de largeur L (Å).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.12.

**Tableau II. 12:** Les énergies totales des atomes Ca, C, O, calculées pour différentes valeurs de la largeur de la cellule (L) en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE et un pseudo-potentiels Ultra-soft.

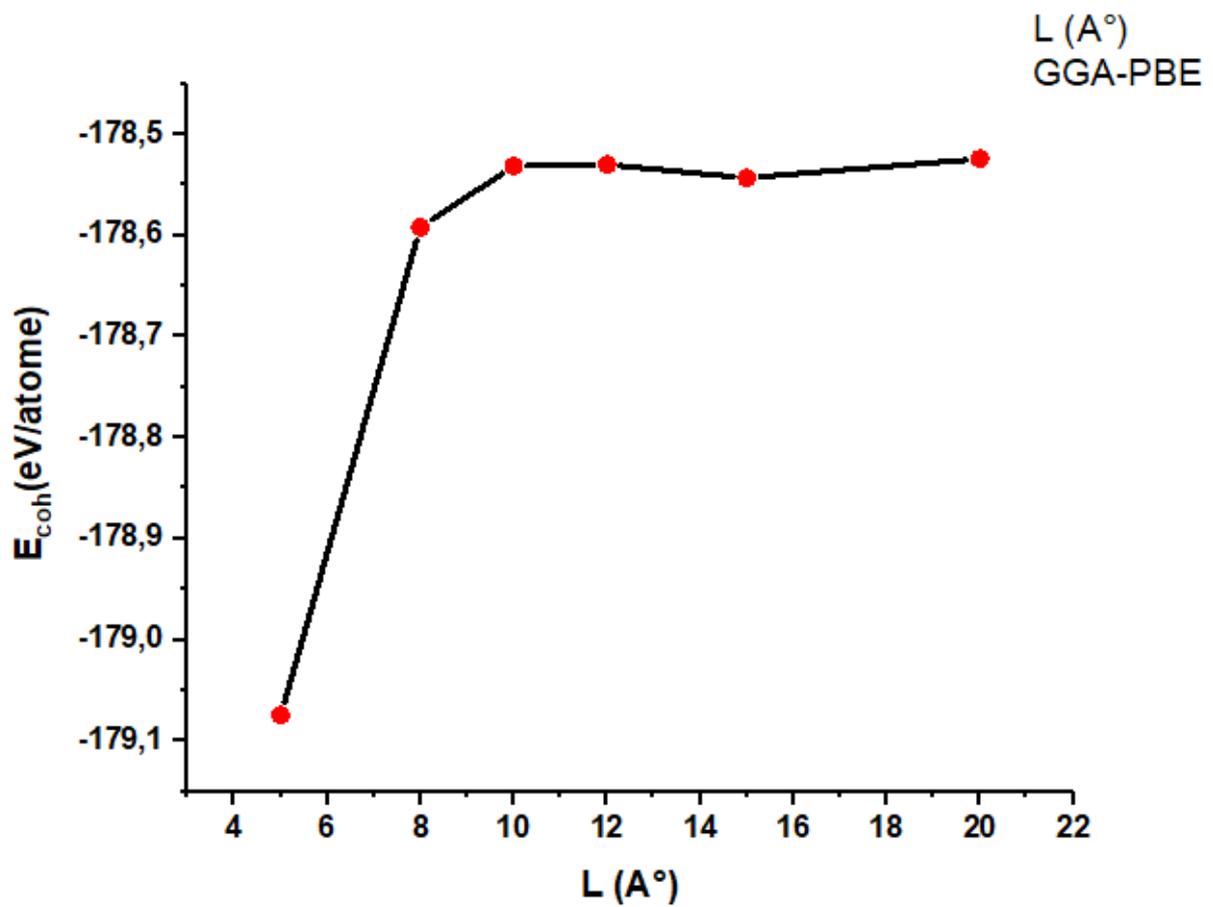
L (Å)	GGA-PBE		
	$\epsilon_{Ca}$ (eV)	$\epsilon_C$ (eV)	$\epsilon_O$ (eV)
5	-996.86	-147.36	-431.90
8	-999.39	-147.3	-431.85
10	-999.60	-147.39	-431.85
12	-999.63	-147.39	-431.85
15	-999.64	-147.3	-431.85
20	-999.64	-147.39	-431.85

### a) Convergence de $E_{coh}$ en fonction de L (Å)

En utilisant la formule (1.30) nous avons calculé l'énergie de cohésion de la calcite correspondant aux différentes longueurs de la cellule L. les résultats sont résumés dans le tableau II.13 et représentés dans la figure II. 14.

**Tableau II. 13:** Energies de cohésion de la calcite calculées en fonction de la longueur L (Å).

L (Å)	GGA-PBE
	$E_{\text{coh}}$ (eV /atome)
5	-179.07
8	-178.59
10	-178.53
12	-178.53
15	-178.54
20	-178.52

**Figure II. 14:** Evolution de l' $E_{\text{coh}}$  en fonction de L pour la fonctionnelle GGA-PBE.

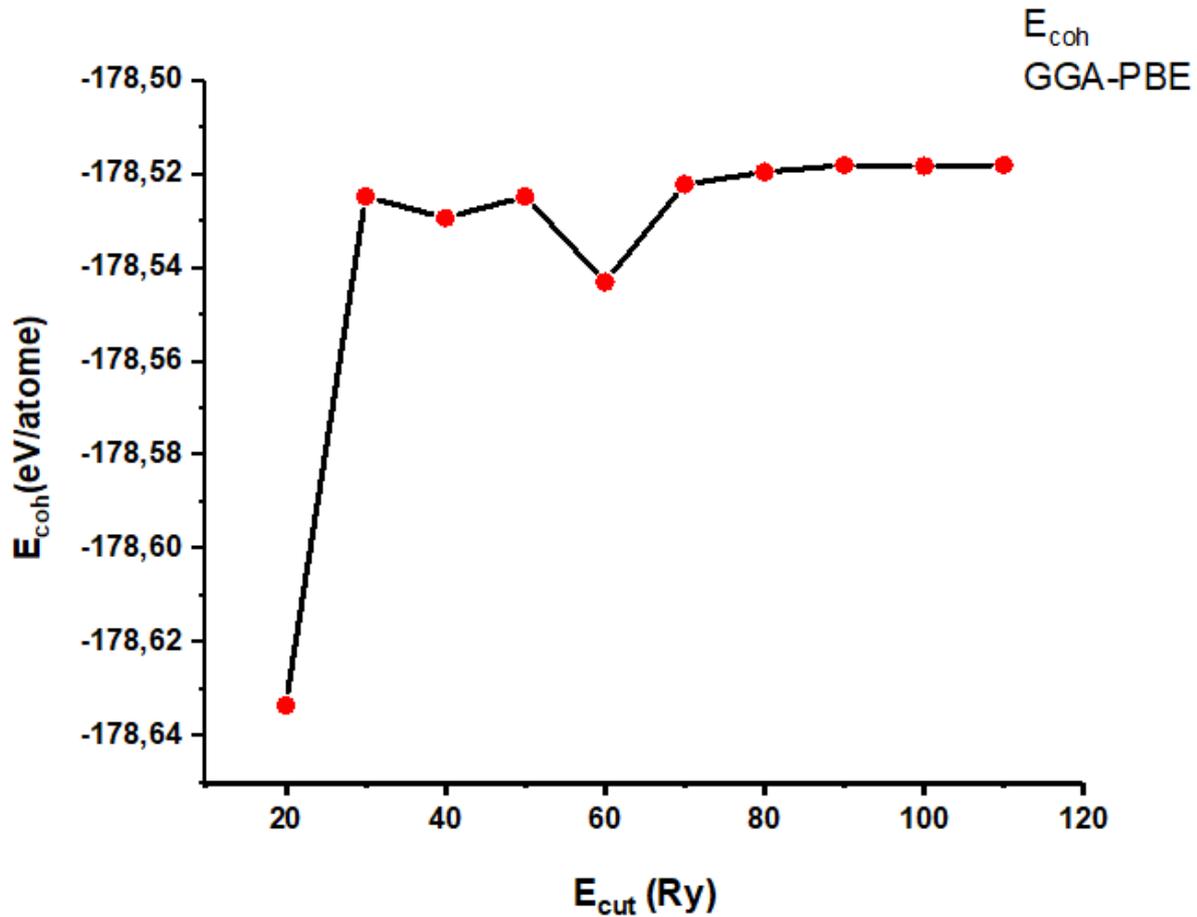
L'énergie de cohésion en fonction de la largeur  $L(\text{Å})$ , présente un palier de convergence qui commence au environ de  $10\text{Å}$  jusqu'à  $20\text{Å}$ , on a donc choisie une valeur optimale de convergence  $L = 15 \text{ Å}$ .

### II.5.1.1 Convergence de $E_{\text{coh}}$ en fonction de $E_{\text{cut}}$

Pour réaliser cette étude, nous avons calculé les énergies des atomes ( $\varepsilon_{Ca}$ ,  $\varepsilon_C$ ,  $\varepsilon_O$ ) ainsi que l'énergie de la maille primitive pour différents valeurs de  $E_{\text{cut}}$ . Nous avons adopté des pseudo-potentiels Ultra-soft et la fonctionnelle GGA-PBE ainsi que les mêmes paramètres d'entrées précédentes, en fixant  $L = 15 \text{ Å}$  (valeur de convergence), et en variant manuellement  $E_{\text{cut}} = 20$  à  $110 \text{ Ry}$ . Les résultats obtenus nous ont permis de calculer les énergies de cohésions relatives aux différentes énergies de coupure (tableau II.14), et ainsi de tracer le graphe (figureII.15) de l'évolution de  $E_{\text{coh}}$  en fonction de  $E_{\text{cut}}$  :

**Tableau II. 14:** Variation des valeurs de l'énergie de cohésion de la calcite en fonction de différentes énergies de coupures, pour une largeur de la cellule  $L = 15\text{Å}$ , et la fonctionnelle GGA-PBE.

$E_{\text{cut}}$ (Ry)	GGA-PBE
	$E_{\text{coh}}$ (eV/atm)
20	-178.6335
30	-178.5247
40	-178.5293
50	-178.5247
60	-178.5430
70	-178.5221
80	-178.5195
90	-178.5180
100	-178.5182
110	-178.5180



**Figure II. 15:** Evolution de l'énergie de cohésion de la calcite en fonction de différentes énergies de coupures, pour une largeur de la cellule  $L=15\text{\AA}$ , et la fonctionnelle GGA-PBE.

Le tableau II. 13 et le graphe de l'évolution de l'énergie de cohésion en fonction de l'énergie de coupure (figure II.13), montrent une convergence optimale de  $E_{\text{coh}}$  aux environs de  $E_{\text{cut}}=90$  Ry. L'énergie de cohésion de la calcite calculée à l'équilibre avec des pseudo-potentiels Ultra-soft et une fonctionnelle GGA-PBE est donc :

$$E_{\text{coh}}^{\text{GGA}} = -178.5847 \text{ eV/atm}$$

L'application des paramètres de convergence déterminés pour la fonctionnelle GGA-PBE, nous permet de déterminer l'énergie de cohésion de la calcite à l'équilibre pour la fonctionnelle LDA-PZ pour les mêmes pseudo-potentiels :

$$E_{\text{coh}}^{\text{LDA}} = -179.158 \text{ eV/atm}$$

En valeur absolue, la valeur de l'énergie de cohésion obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ est supérieure à celle obtenue avec la fonctionnelle GGA-PBE. Cette tendance est largement connue

en DFT et elle est typique des deux fonctionnelles GGA et LDA. La hiérarchie des énergies de cohésion calculées LDA-PZ et GGA-PBE peut être reliée à celle obtenue pour les constantes élastiques. En effet, de grandes valeurs des constantes élastiques correspondent à des liaisons cristallines fortes et par conséquent à de grandes valeurs des énergies de cohésion.

Lors de l'étude des paramètres de maille ainsi que les constantes élastiques de la calcite nous avons remarqué que les valeurs expérimentales sont toujours comprises entre les valeurs obtenues par GGA-PBE et LDA-PZ. Selon la propriété physique, les valeurs GGA-PBE et LDA-PZ fournissent des limites supérieures ou inférieures, permettant de cerner la valeur expérimentale. S'agissant de l'énergie de cohésion de la calcite où une valeur expérimentale n'est pas disponible en littérature, du moins à notre connaissance, les valeurs GGA-PBE et LDA-PZ calculées peuvent être utilisées pour estimer la valeur expérimentale :

$$|E_{\text{coh}}^{\text{GGA}}| < |E_{\text{coh}}^{\text{Exp}}| < |E_{\text{coh}}^{\text{LDA}}|$$

## II. 5. 2. Température de Debye

Pour le calcul de la température de Debye de la calcite, il est nécessaire de déterminer les valeurs des ondes acoustiques  $V_m$  à partir des modules élastiques fournis par les méthodes de calculs, Voigt, Reuss et Hill.

La vitesse des ondes sonores  $V_m$  est calculée avec l'expression (1.32), indiquée dans le Chapitre I, pour les différentes méthodes ainsi que pour les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE. Les valeurs sont résumées dans le tableau II. 15.

**Tableau II. 15:** Valeurs calculées des vitesses transversales  $V_t$ , longitudinales  $V_l$  et moyennes  $V_m$  de la calcite avec les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE.

	GGA-PBE			LDA-PZ		
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill
$V_t$ (m/s)	3703.4	3668.3	3685.9	3893.2	3600.9	3749.9
$V_l$ (m/s)	6880.9	6683.7	6783.0	7392.2	6906.5	7153.5
$V_m$ (m/s)	3611.9	3572.5	3592.3	3802.8	3519.7	3664.0

La température de Debye est calculée en utilisant l'expression (1.31), indiquée dans le chapitre I, pour les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE. Les résultats sont résumés dans le tableau II. 16.

**Tableau II. 16:** Valeurs calculées des températures de Debye ( $\theta_D$ ) de la calcite avec les fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE.

	GGA-PBE			LDA-PZ		
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill
$\theta_D$ (K)	462.12	457.08	459.6	499.57	462.37	481.33

On remarque que les valeurs de la vitesse longitudinales  $V_l$  dans le tableau II.15, sont supérieures aux vitesses transversales  $V_t$ . La vitesse moyenne calculé par la méthode de Voigt présente une borne supérieure, alors que celle la méthode de Reuss présente une borne inférieure, de cela, la moyenne de Hill présente donc une valeur plus rapprochée à la vitesse des ondes acoustiques dans le cristal de la calcite. D'autre part, on remarque un écart très petit dans les  $V_m^{\text{Hill}}$  obtenues, entre les valeurs des moyennes de Hill obtenues avec les différentes fonctionnelle. Cet écart est retrouvé aussi dans les valeurs de la température de Debye dans le tableau II.16.

Par ailleurs, on déduit donc, que la  $\theta_D$  expérimentale devrait être comprise entre les deux résultats obtenue avec les deux fonctionnelle, ( $\theta_D^{\text{GGA}} < \theta_D^{\text{Exp}} < \theta_D^{\text{LDA}}$ ).

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de la calcite rhomboédrique. Pour cela nous avons utilisé le code CASTEP qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger propre à un solide cristallin dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

En premier lieu, nous avons déterminé les paramètres de la maille primitive de la calcite en utilisant deux types de pseudo-potentiels (ultra-soft et norm-concerving) et deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations (LDA-PZ et GGA-PBE). A cet effet, nous avons mené deux études de convergence du paramètres de la maille ; une par rapport à la grille des points-k, utilisée dans l'échantillonnage de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, et une deuxième par rapport à l'énergie de coupure, définissant la taille de la base d'ondes planes utilisée pour le développement des fonctions d'ondes des électrons de valence. A l'issue de ces calculs nous avons montré que le pseudo-potential de type ultra-soft est plus avantageux d'un point numérique que le pseudo-potential de type norm-concerving. En effet, une convergence des paramètres de la maille a été atteinte à  $E_{\text{cut}}=60\text{Ry}$  pour un pseudo-potential ultra-soft, alors qu'un  $E_{\text{cut}}=100\text{Ry}$  a été nécessaire pour le pseudo-potential norm-concerving. Les valeurs calculées des paramètres de mailles sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. La valeur obtenue par la fonctionnelle GGA-PBE est surestimée par rapport à la valeur expérimentale, alors que celle obtenue par LDA-PZ est sous-estimée.

En second lieu, nous avons évalué les constants élastiques de la calcite, dans le cadre de la méthode dite directe, en utilisant des pseudo-potentiels de type ultra-soft et les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE. Pour ce faire, nous avons mené trois études de convergence ; l'une par rapport à l'énergie de coupure, une par rapport au nombre de points utilisés dans le fit parabolique et une autre par rapport à la valeur du paramètre de déformation. Les valeurs calculées des constantes élastiques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, dans les limites des erreurs admises en DFT. Les valeurs obtenues avec GGA-PBE présentent une sous-estimation systématique des valeurs expérimentales, alors que celles obtenues avec LDA-PZ présentent une surestimation. Les valeurs calculées des différents modules élastiques (module de compression, module de cisaillement, coefficient de Poisson et module de Young) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

En dernier lieu, nous nous sommes penchés sur les propriétés thermodynamiques, dont l'énergie de cohésion et la température de Debye. La détermination de ces propriétés s'est faite à

l'issue d'études de convergence, dont une par rapport à l'énergie, en utilisant des pseudo-potentiels de type ultra-soft et les deux fonctionnelles LDA-PZ et GGA-PBE. Les valeurs de l'énergie de cohésion et de la température de Debye, calculées par la fonctionnelle LDA-PZ, sont supérieures à celles obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE. Ceci a été relié à la hiérarchie des constantes élastiques obtenues par les deux fonctionnelles. Les valeurs calculées par les deux fonctionnelles précédentes peuvent être utilisées comme des limites pouvant aider à estimer les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion et la température de Debye de la calcite, qui sont non-disponibles dans la littérature.

## Conclusion générale

Le présent travail consiste en une initiation à la simulation atomistique des matériaux où nous nous sommes focalisés sur l'étude d'un minéral très répandu dans la nature, à savoir le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

Nous avons réalisé des simulations atomistiques sur le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium, dans les conditions ambiantes de température et de pression, à savoir la calcite. Ces simulations sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les calculs ont été exécutés en utilisant le code CASTEP. Ce dernier permet de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente, en adoptant des pseudo-potentiels et une base d'onde planes pour le développement des fonctions d'onde de valence.

Le but de ce travail a été de reproduire et de prédire théoriquement certaines des propriétés physiques de la calcite. Parmi ces propriétés nous avons étudié les propriétés structurales (paramètres de la maille), les propriétés élastiques (constantes élastiques, module de compression, module de cisaillement, module de Young et coefficient de Poisson) et les propriétés thermodynamiques (énergie de cohésion et température de Debye). Les calculs ont été réalisés en utilisant deux types de pseudo-potentiels (ultra soft et norm-conserving) et deux types de fonctionnelles d'échange et de corrélations (LDA-PZ et GGA-PBE). Pour chaque propriété des études de convergence systématiques ont été réalisées.

A travers nos études, nous avons pu reproduire les valeurs des différentes propriétés de la calcite où les résultats obtenus sont dans l'ensemble en très bon accord avec l'expérience. Nous avons également montré que les pseudo-potentiels de type ultra soft sont numériquement plus efficaces par rapport aux pseudo-potentiels de types norm-conserving. Par ailleurs, nous avons pu reproduire les tendances générales des fonctionnelles GGA et LDA déjà connues en DFT. En effet nous avons montré qu'inversement à la fonctionnelle LDA-PZ, la GGA-PBE surestime les paramètres de la maille, sous-estime les constantes et les modules élastiques ainsi que l'énergie de cohésion et la température de Debye. Les surestimations et sous-estimations enregistrées pour les deux fonctionnelles précédentes sont dans les limites généralement admises en DFT.

## Références bibliographiques

- [1] [Http : //www.sfc.fr/Données/mine/CaCO/texcaco.htm#carbonate](http://www.sfc.fr/Données/mine/CaCO/texcaco.htm#carbonate)
- [2] S. Ouhenia, thèse de Doctorat, *Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : Application aux systèmes CaCO<sub>3</sub>*. A. Mira Bejaia et Caen-Basse Normandie (2008)
- [3] S. Tadier, thèse de Doctorat, *Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques des ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage*, Université de Toulouse (2009)
- [4] C. Krauss, thèse de Doctorat, *Couches poly-cristallines orientées par voie électrochimique*. Université de Caen (2009)
- [5] [http : //www.igitur-archive.library.un.ul/dissertations/2007.../c3.pdf](http://www.igitur-archive.library.un.ul/dissertations/2007.../c3.pdf)
- [6] Calcium Carbonate, Wine Making Additive, EC Kraus.com
- [7] US. National library of medicine, <https://www.nlm.nih.gov/>
- [8] F. Morel, thèse de Doctorat, *Compréhension des phénomènes inter-faciaux dans les composite à base de charge carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre*, Université Lyon I (2010)
- [9] L. Amer, mémoire de Master, *Etude de l'effet de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO<sub>3</sub>*, Université A. Mira Bejaia (2013)
- [10] J.J. Rousseau et A. Gibaud, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*.78, Dunod (2007)
- [11] L. Kotbia, Thèse Doctorat, *Etude du caractère incristant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et électro déposition*, Université Mentouri Constantine (2010)
- [12] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *J. Zeitschrift für Kristallographie*. 220, 567 (2005)
- [13] G. Nehrke, P. Van Cappellen and C. H. J. Van der Weijden, *J. Crystal growth*. 287, 528 (2006)
- [14] A. Le Bail, S. Ouhenia and D. Chateigner, *J. Powder Diff. CUP*. 26, 16 (2010)
- [15] G. Behrens, L. T. Kuhn, R. Uebich and A. H. Hener, *J. of Spectroscopy Letters*, 28, 983 (2010)
- [16] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. 87, Dunod (1972)
- [17] R. E. Newnham, Oxford University Press, (2005)

- [18] A. Cornet, F. Hlawka. *Propriétés et comportements des matériaux ; Du microscopique au macroscopique*. Ellipses (2010)
- [19] A. Thorin et G. Forêt, cours, Ecole d'ingénieur Palaiseau, France. 56 (2013)
- [20] Y. Le Corre, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 76, 464 (1953)
- [21] R. Belkofsi, O. Adjaoud and I. Belabbas, J. Model Simul Mater Sc. (2018)
- [22] B. Roubache, mémoire de Master , *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du composé 3R-CuGaO2*, Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2016)
- [23] J. Zhao, B. Zhou, B. Liu, and W. Guo, J. Computational and Theoretical Nanoscience. 6, 1185 (2009)
- [24] S. Baste, B. Hosten, J. Revue. Phys. Appl. 25, 162 (1990)
- [25] R. Hearmon, J. Revur. Mod. Phys. 18, 409 (1946)
- [26] C. Malgrange, C. Ricolleau and M. Schlenkeret, *Symmetry and Physical Properties of Crystals*. 281, Springer (2014)
- [27] A. Ayoub, Thèse de Doctorat, *Etude ab initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la witherite sous hautes pressions*, Université des sciences et technologies de Lille 1 (2011)
- [28] R. Hill, J. Proc. Phys. Soc. 65, 349 (1952)
- [29] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*. 2, 42, CRC (1975)
- [30] C.S. Zhao, H.P. Li, P.F. Chen and J.J. Jiang, J. American Mineralogist. 104, 418 (2019)
- [31] J. Garai, J. phys. chem. 4 (2007)
- [32] I. Belabbas, Mémoire de Magister, *Structure électronique des dislocations dans le nitrure de gallium (GaN)*, Université de Bejaia (2001)
- [33] M. Born and. R. Oppenheimer, J. Ann. Phys. 74, 1 (1927)
- [34] R. Lissilour. *Chimie Théorique, Applications à la spectroscopie*. Dunod (2001)
- [35] D. R. Hartree, Proc, Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [36] C. Leforestier, *Introduction à la chimie quantique*.Dunod (2005)
- [37] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*. 403, Prentice Hall (1991)
- [38] W. Kohn and L.J. Sham, J. Phys, Rev. 140, 1133 (1965)
- [39] P. Hohenberg, W. Kohn, J. Phys, Rev. 864, 136 (1964)

- [40] K. Haddadi, thèse de Doctorat, *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés anti-pérovskites de type  $XN\text{Ca}_3$* , Univ. Ferhat Abbas, Sétif (2013)
- [41] P. Hermet, Centre national de la recherche scientifique. (2017)
- [42] B. Koehler and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543, 73 (1986)
- [43] M. Foulks, R. Haydock, *J. Phys. Rev.* 39, 12520 (1989)
- [44] T. Zergoug, Mémoire de Master, *Etude structurale et thermique de matériaux à base de Bismuth et de Béryllium pour des applications neutroniques*, Université de Boumerdes (2012)
- [45] R. M. Martin, Cambridge University Press. 152 (2004)
- [46] J. P. Perdew and Y. Wang, *J. Phys. Rev.* 45, 13244 (1992)
- [47] W. Kohn, *J. Reviews of Modern physics.* 71, 1253 (1999)
- [48] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik.* 59, 208 (1929)
- [49] H. J. Monk-horst and J. D. Pack, *J. Phys. Rev.* 13, 5188 (1976)
- [50] H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie.* Deuticke (1937)
- [51] P. P. Feynman, *J. Phys. Rev.* 56, 340 (1939)
- [52] Dassault Systèmes, *CASTEP guide Materials Studio.* (2019)
- [53] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie and M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131, 233 (1997)
- [54] S. Mahtout, Thèse de Doctorat, *Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters*, Université de Bejaia (2007)
- [55] W. A. Harrison, *Pseudo-potentials in the Theory of Metals*, W. A. Benjamin (1966)
- [56] J. C. Phillips and L. Kleinman, *J. Phys. Rev.* 116, 287 (1959)
- [57] E. Antoncik, *Czech. J. Phys.* 4, 439 (1954)
- [58] E. Antoncik, *J. Phys. Chem. Solids.* 10, 314 (1959)
- [59] D. R. Humann, M. Schlüter et C. Chiang, *J. Phys. Rev. Lett.* 42, 1494 (1979)
- [60] D. Vanderbilt, *J. Phys. Rev.* 41, 7 892 (1990)
- [61] M. Meunier, Guest Editorial, *Molecular simulation.* 34, 887, (2008)
- [62] P. E. Blöchl, *J. Phys. Rev.* 50, 17953 (1994)
- [63] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *J. Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [64] R. J. Reeder, *J. Am. Rev. Mineral.* 11, 1 (1983)

## Résumé

Nous avons étudié par simulation atomistique les propriétés physiques de la calcite, le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), dans les conditions ambiantes de température et de pression. Nos simulations ont été exécutées en utilisant le code CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons étudié les propriétés structurales (paramètres de maille), les propriétés élastiques (constantes et modules élastiques) ainsi que les propriétés thermodynamiques (énergie de cohésion et température de Debye). Lors de nos calculs nous avons utilisé deux types de pseudo-potentiels (ultra soft, norm-conserving) et deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations (GGA-PBE et LDA-PZ). Les résultats obtenus, concernant les différentes propriétés étudiées, sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. A travers nos calculs nous avons réussi à reproduire les tendances générales de la DFT concernant les fonctionnelles GGA et LDA.

**Mots clés :** Calcite,  $\text{CaCO}_3$ , Carbonate de Calcium, polymorphes, DFT, pseudo-potentiels, CASTEP, LDA, GGA.