



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique théorique

Par :

Mr Beddi Abdelkader

Sur le thème

***Etude ab initio du mécanisme microscopique des transitions
reconstructives dans les binaires de type B3***

Soutenue publiquement le 28/06/2018 devant le jury composé de :

Mme MAMOUN Souheyla	MCB à l'Université de Tlemcen	Présidente
Mr OUAHRANI Tarik	Professeur à l'école supérieur en sciences appliquées de Tlemcen	Encadreur
Mr KARAOUZENE Lotfi Ibrahim	MAA à l'Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

En achevant ce modeste travail je remercie Dieu, qui m'a donné le courage et la force de mener ce travail pour l'obtention du diplôme de master 2 en physique théorique

J'aimerais exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur **OUAHRANI Tarik** Professeur à l'école supérieur en sciences appliquées pour son orientation et ces conseils, qu'il a su me prodiguer pendant l'évolution de mon travail. Je le remercie aussi pour sa disponibilité permanente, sa patience, sa générosité.

Je remercie aussi **Meme Mamoun souheyla** MCB à l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr KARAOUZENE Lotfi Ibrahim** MAA à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Je suis reconnaissant à l'ensemble des enseignants de la FACULTE DES SCIENCES–DEPARTEMENT DE PHYSIQUE. Qui ont contribué à ma formation avec beaucoup de dévouement et de compétence.

Merci aussi à tous les membres de ma famille, mes amis, **MARWA** et **MILOUD** pour leurs soutien et de m'avoir aidé à améliorer mes connaissances en me donnant des informations qui m'étaient utile à élaborer ce travail.

Les remerciements seraient incomplets sans adressés mes plus sincères à tous ceux ou celles qui de près ou de loin apporter leurs aides et encouragements, qui 'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude

DEDICACE

Avant que j'écrive quoi que ce soit, il faut savoir que mes dédicaces vont être un peu longues, il y a tellement de personne que j'apprécier, donc je vais essayer d'être le plus bref que possible.

Pour commencer, je prends le temps de remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et courage pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail comme preuve de respect, et de reconnaissance à mes chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit aussi l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie.

Ce travail est dédié à mes frères « YOUNES » et « MOHAMMED », qui m'ont poussés et motivé dans mes études.

Je dédie ce travail à MARWA, je te remercie pour ton encouragement, je te souhaite du succès à tes études, de bonheur, de la santé, toute affection pour ton admirable famille.

ABDELKADER

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPTRE 01 : La théorie des transitions de phase	
Concept théorique des transitions de phase dans les solides.....	2
1. Types de transitions de phase	3
1.1. Cinétique des transitions de phase solide-solide.....	3
1.2. L'approche structurale	4
1.3. Quelques aspects thermodynamiques des transitions de phase	5
1.4. Classification des transitions de phase solide-solide.....	7
1.5. La description martensitique des chemins de transition.....	8
1.6. Simulation des transitions à température non nulle.....	9
1.6.1 Modélisation et stratégies numériques pour la simulation des transitions à température nulle	12
2. Algorithme des chemins de transition de symétries maximales pour des transitions de phase reconstructives.....	14
2.1. Conditions de symétrie sur les chemins de transitions.....	16
2.1.1. Les Indices du sous-groupe commun de deux groupes d'espace.....	17
2.1.2. Sous-groupes communs des deux groupes d'espace	18
2.1.3. Règle correspondante à la position de Wyckoff.....	19
2.1.4. Les chemins de transition de symétrie maximale.....	19
2.2. Conditions structurales sur les chemins de transition.....	22
2.2.1. Déformation du réseau.....	23
2.2.2. Tracés atomiques.....	24
3. Exemple de transition de phase reconstructive B3-B1	25
CHAPTRE 02 : La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
2.1. Equation de Schrödinger.....	32
2.1.1. Minimisation de l'énergie.....	33
2-2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	34
2-2.1 Échange et corrélation	38
2-2.2 Approximation de la densité locale	42
2-2.3 Approximation du gradient généralisé.....	45

2-2.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....47

CHAPTRE 03 : Résultats et discussion

Détail de calcul et optimisation géométrique.....54

3.1. Structure chlorure de sodium (NaCl).....55

3.2. Structure cubique du zinc blende (ZnS).....56

3.3. Structures du GaAs et du CuBr.....57

3.4. Transition de phase B3→B161

3.5. Structures de bandes des composés (GaAs, CuBr).....63

3.6. Calcul du chemin de transition B3 → B1 des composés GaAs et CuBr.....65

3.7 Détail et algorithme de simulation du chemin de transition.....67

Conclusion.....74

Introduction :

Que ce soit dans la nature ou dans les expériences au sein d'un laboratoire, les transitions de phase structurales dans l'état solide sont considérées comme des phénomènes communs qui peuvent être induites par la pression, la température ou d'autres forces extérieures [1]. Ces transitions jouent un rôle important dans la découverte et l'exploitation de nouvelles phases avec des propriétés chimiques et physiques différentes. En fait, les transformations de phase structurales existent en deux types de transitions : de premier ou du second ordre. Cette classification implique le comportement des dérivés d'énergie libre de Gibbs du système étudié. Par exemple, si la première dérivée est discontinue, la transition est appelée reconstructive, et elle implique une rupture de liaison, un changement de volume important, un échange de chaleur latente et des effets d'hystérésis, elle est dite de type du première ordre[1]. Or, si la dérivée secondaire est discontinue, la transition est appelée displacive : Les déplacements atomiques sont faibles (très inférieurs aux dimensions de la maille) et se produisent par des mouvements corrélés d'atomes (contrairement aux déformations par diffusion qui, elles, procèdent par des mouvements atomiques aléatoires). Ainsi, cette transformation sans diffusion se propage de façon indépendante du temps, par un déplacement des interfaces entre les deux phases. La vitesse de déplacement est uniquement limitée par la vitesse du son dans le matériau. Et dire du deuxième ordre. Plusieurs tentatives ont été menées afin de faciliter l'analyse de ces transitions, et cela, que ce soit dans l'expérience ou d'une façon théorique. L'une des approches adoptée pour simuler ces transitions, l'utilisation du concept de la transformation martensitique [2]. Même si naturellement cette transformation s'opère en présence de la température ; un réarrangement d'atomes qui se produit le long de cette dernière et sa nature phénoménologique la rend intéressante à étudiée. Ici, même si contrairement aux transitions reconstructives, les liaisons et le volume sont conservés avec de faibles et petits déplacements atomiques. Plusieurs études adoptent cette transformation à l'analyse du mécanisme des transitions reconstructives. On se basant sur les fondements de la théorie de Landau des transitions de phase on peut utiliser les relations groupe-sous-groupe entre les phases pour définir un paramètre d'ordre pour élaborer un chemin entre les phases parents de n'importe qu'elle transformation non diffusives. Ces transformations se déroulent par nucléation et sont représentées par un espace commun entre les structures parent de la transition de phase.

Dans ce travail, on cherche à simuler le chemin de deux transitions reconstructives zinc blend--NaCl, des composés GaAs et CuBr. Notre but ici est de calculer l'énergie d'activation nécessaire à cette transformation. Pour cela, une méthodologie basée sur la recherche de l'ensemble minimal de symétrie est emprunté. Cet ensemble est présenté sous forme d'un espace de groupe commun capable de décrire l'état intermédiaire le long de la transformation reconstructive de composés binaires de type B3 [3].

Afin de familiariser le lecteur avec le concept utilisé, nous présenterons dans le chapitre (1) un rassemblement de fondements sur la théorie de transition de phase ainsi que les outils utilisés pour les simulations. Dans le chapitre (2) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Le chapitre (3) résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des transitions de phase en incluant les effets de la température par le modèle de Debye [3].

Références

- [1] P. Ehrenfest, Proc. Kon. Amsterdam Acad. **75b**, (1933). 153
- [2] D. Lazarus, N. Nachtrieb, in : Solids under high pressure, Mir, Moscow, (1966).
- [3] M. A. Salvadó, R. Franco, P. Pertierra, T. Ouahrani and J. M. Recio *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,**19**, 22887-22894

Concept théorique des transitions de phase dans les solides

Le polymorphisme est la possibilité qu'ont certaines molécules à exister sous au moins deux structures cristallines distinctes. Il s'ensuit à une application de pression, il est connu comme le phénomène le plus étudié en science. L'existence de différentes structures cristallines pour le même composé chimique et la possibilité de garder certains d'entre eux en tant que phases métastables aux conditions ambiantes s'est révélée d'un grand intérêt dans les domaines scientifiques et technologiques [1]. Nous pouvons penser à beaucoup d'exemples sollicitant ce comportement, le graphite et les formes allotropiques de carbone de diamant sont probablement les exemples les plus communs et les plus représentatifs de ce phénomène [1]. La clé pour comprendre la métastabilité des transformations de phase à pression-induites se situe dans la cinétique de ce processus.

A cause de la réorganisation atomique impliquée dans la transformation de phase, il est primordial d'analyser les changements associés à l'énergie, la structure et les liaisons d'un point de vue microscopique. Ce sujet est ardu à traiter, principalement en raison de la complexité décrivant l'évolution de cette transition dans le temps. Pour ce qui concerne le mécanisme de ces transformations, la plupart de ce que nous savons viennent des modèles phénoménologiques, des formalismes théoriques et des simulations informatiques. Ce sujet a fait l'objet d'une attention particulière d'un certain nombre de laboratoires de recherches [1] pendant les années 1990 et la première décennie de ce siècle, et est devenue très populaire de nos jours. Ici, nous présenterons quelques fondamentaux et concepts de la cinétique des transitions de phase solide - solide induites par la pression.

En effet, sous l'application d'une pression, un système cristallin réduit progressivement son volume de telle sorte que, il peut subir une transformation vers un autre polymorphe plus dense et différent avec une structure plus compacte. La réorganisation atomique associée à cette transition peut impliquer une formation et/ou une rupture de liaisons atomiques, et peut être décrite au moyen d'un mécanisme suivant une procédure similaire à celle utilisée pour décrire des réactions chimiques [1].

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes approches et classifications de transitions de phase ainsi que la conception martensitique de la transformation dans laquelle la symétrie de translation est maintenue le long du trajet de transition. Enfin, nous présenterons un exemple

sur la transformation des composés binaires le long d'une transition structurelle engendrée par une pression hydrostatique.

1. Types de transitions de phase

Les premières tentatives de classification des transitions de phase à l'état solide étaient basées sur un suivi du rythme auquel la transition a été réalisée. Plusieurs approches ont été utilisées pour décrire les transformations de phases en fonction de différents aspects de la transition : que ce soit d'un point de vue cinétique, thermodynamique ou structurelle (Figure.1.1) [2].

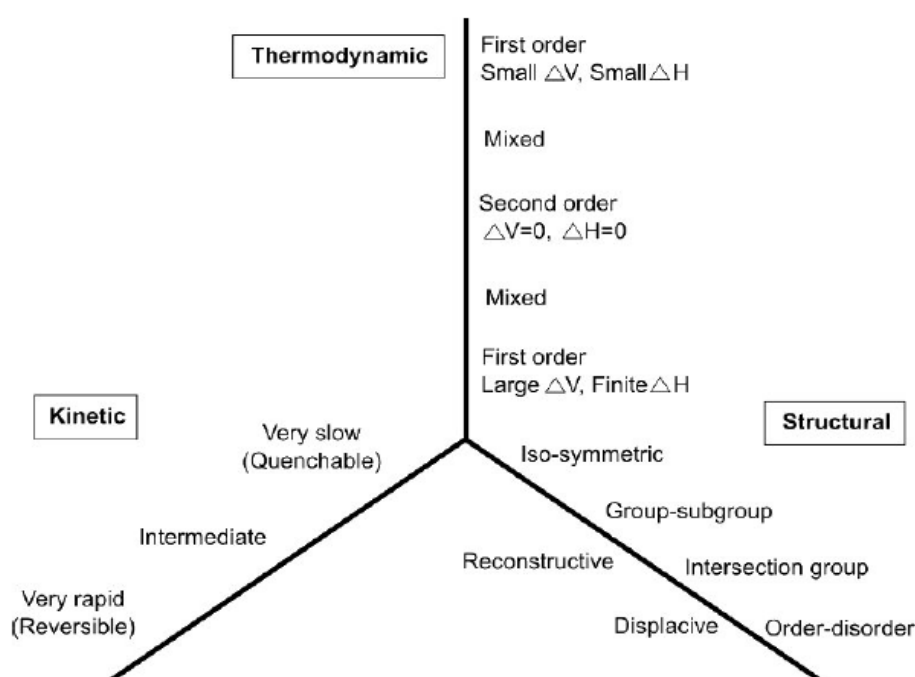


Figure.1.1. Différentes approches des classifications de transitions de phase

1.1. Cinétique des transitions de phase solide-solide

L'approche cinétique considère le taux de transition et l'énergie d'activation entre les polymorphes d'un composé donné. Les transitions de phase sont divisées en deux catégories principales : lente et rapide. Dans la première catégorie, la barrière l'activation énergétique est très élevée avec une transition est très lente et une grande hystérésis plutôt extensible. Cependant, si l'énergie d'activation diminue sous la réduction de l'hystérésis donc la transition appartient à la deuxième catégorie.

Les différents comportements possibles sont :

- Enantiotropes, si la transition est réversible,

- Mono-tropique, si la transition se poursuit dans une seule direction et est irréversible.

Hormis les progrès récents dans le domaine des expériences à haute pression, la limite de la trempabilité est devenue très flexible ; aucune propriété des deux phases n'est traitée. Dans cette considération, l'approche cinétique semble être limitée [3].

1.2. L'approche structurelle

L'approche structurelle compare les structures des phases polymorphes avant et après la transformation. Selon Buerger [5], il y a deux types de transformation de phase dans les états solides : displacive et reconstructive. Si une transition n'implique pas la rupture des liaisons primaires afin de changer les structures cristallines, la transition est appelée displacive. Ici, les structures cristallines sont souvent liées en termes de relation de symétrie groupe sous-groupe et l'énergie d'activation nécessaire dans cette transition est plutôt faible. En revanche, si les liaisons sont rompues et les atomes sont réarrangés, alors la transition est appelée reconstructive. Les énergies d'activation correspondantes à cette transition sont assez élevées. Les transitions displacive sont topo tactiques, c'est-à-dire, les axes cristallographiques limitant les deux structures montrent des relations d'orientation bien définies. Les chemins de migration atomique sont souvent déterminés par de telles relations. En fait, plus les liaisons se brisent pendant la transformation, plus le degré de topo-taxie diminue. Ici, les chemins de migration atomiques montrent un écart croissant par rapport à toute modélisation basée sur les relations d'orientation de la cellule. Thermodynamiquement, les transitions de phase reconstructives montrent des discontinuités dans la dérivée d'énergie libre de premier ordre (entropie et volume), résultant du changement dans l'environnement atomique pendant la transition. Alors que les transitions displacive peuvent être du second ordre. Parfois, les transitions displacive peuvent être du premier ordre si une relation étroite existe entre les symétries des structures impliquées. En effet, le caractère de premier ordre apparaît durant la transition, parce que des états intermédiaires sont plus énergétiques que les structures des phases polymorphes.

Les transformations martensitique et connexes [6], présentent quant à eux, de grandes distorsions structurelles et des changements de coordination [7], malgré leur caractère sans diffusion et continu. Par conséquent, dans la littérature, ils sont classés comme displacive, ou comme reconstructives [8]. En général, la distinction entre les types de transformation est non ambiguë, en plus, elle est liée par la phénoménologie ou plutôt la compréhension descriptive de l'atome durant la transition. Les exceptions exposées par les limitations des approches décrites ci-dessus peuvent être évitées en considérant la chaleur latente. Dans ce cas, les

transitions peuvent être divisées en deux grandes catégories similaires aux classes d'Ehrenfels [9 -10]. Si une transition implique une variation de la chaleur latente [11], alors elle est du premier ordre. Ici, le système absorbe ou libère une quantité d'énergie importante au cours du processus de transition sans variation de la température du système.

Du fait que l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, les transitions de premier ordre sont associées à des régimes de coexistence de phases dans lesquels certaines parties du système sont achevées dans la transition et d'autres non. Un tel scénario de transformation est connu pour impliquer un processus de nucléation et de croissance [3]. De nombreuses transitions de phase importantes appartiennent à cette catégorie, y compris les transitions de phase induites par la pression à l'état solide. Si aucune chaleur latente n'est associée à la transition et que la transformation peut être décrite à l'aide d'un modèle continu, la transition de phase est dite du second ordre.

Les fluctuations de phase se produisent comme des événements aléatoires dus à la vibration thermique des atomes. Cela peut être influencé par une variation de température ou de pression. Cependant, une fluctuation individuelle peut être associée à une réduction de l'énergie libre, mais elle ne peut survivre et croître qu'en cas de réduction. Le coût associé à la création d'une nouvelle phase dans une autre et l'énergie de l'interface, est une pénalité qui diminue au fur et à mesure que le rapport de la surface de la particule au volume diminue.

Dans un système métastable, cela conduit à la taille critique de la fluctuation au-delà de laquelle la croissance est favorisée. Si la nucléation ne se produit pas ; une impureté n'est pas initiée par un élément étranger au système, elle est appelée homogène. Théoriquement, la nucléation homogène est décrite par la théorie de la nucléation classique (CNT) [12].

1.3. Quelques aspects thermodynamiques des transitions de phase

Il est bien connu que l'énergie de Gibbs libre (G) contrôle l'équilibre et la stabilité d'un système dans sa phase d'équilibre. Donc, sa métastabilité conduit à une diminution du volume lorsque la pression augmente à température constante. De ce fait, puisque le volume est la dérivée première de G par rapport à la pression à température constante la condition $(\partial V/\partial p)_T < 0$ conduit à :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T < 0 \quad (1.6)$$

Cela signifie que, les courbes ($G - P$) expérimentalement calculées ou informatiquement simulées, doivent montrer des comportements sublunaires croissants et monotones. Pour cela, imaginons deux phases données, on a la phase stable α à basses pressions et une autre nommée β avec une énergie libre G plus élevée. Alors, si G augmente lentement dans β en fonction pression, cela n'est pas le cas la phase α . En fait, un point de croisement entre les deux courbes apparaît. Ce point définit la pression thermodynamique de transition p_{tr} (figure 1.2.). La première dérivée de G par rapport à p et p_{tr} est différent pour les phases α et β et un changement du volume associé à la transition se produit. Le changement dans l'entropie est la signature des transitions de phase du premier ordre.

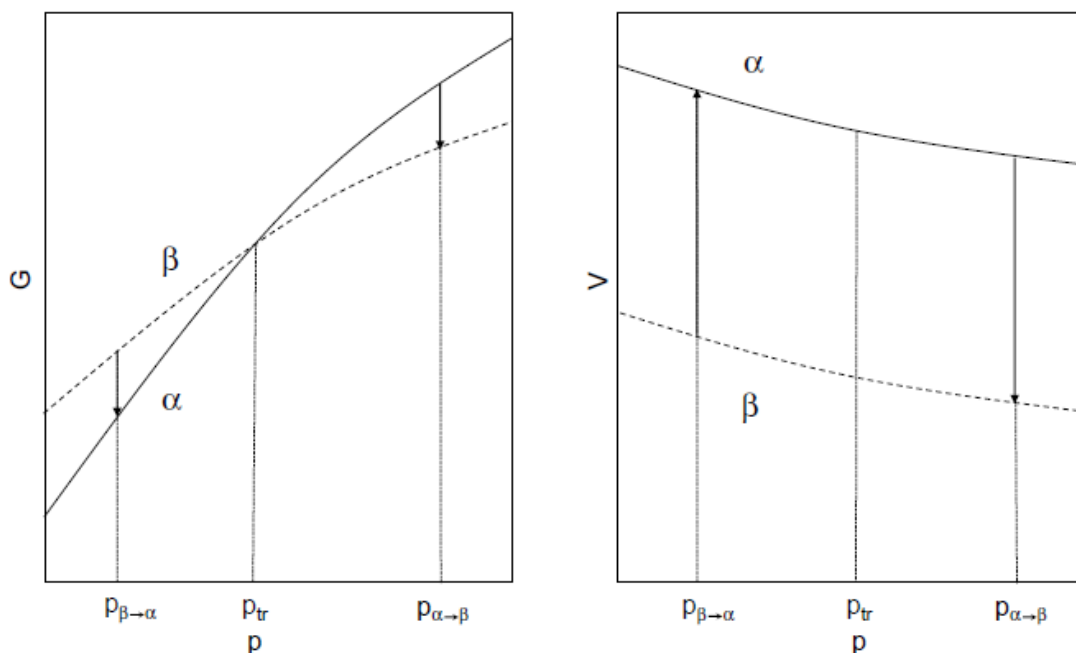


Figure.2.1. Cycle d'hystérésis du diagramme $G - P$ (gauche) et le diagramme $V - P$ (droit).

Fréquemment, on observe la pression induite par la transition de phase dans le laboratoire ou dans la nature mais avec une pression différente de la pression thermodynamique de transition. En utilisant le même exemple, si nous regardons le processus de chargement de la pression sur la phase α , sa transformation à la phase β sera expérimentalement observée à une pression supérieure de p_{tr} . Si on commence à haute pression avec la phase β pour aller vers une pression décroissante, nous trouverons la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à une valeur inférieure que p_{tr} . Le processus d'accroissement et de diminution de la pression peut être vu comme un cycle d'hystérésis dans ($G - p$) ou dans le diagramme pression volumique ($V - p$) comme est représenté sur la figure (1.2.) Ce décalage entre les pressions de transition observées et

thermodynamiques dues au taux de conversion fini entre les phases, ce qui n'est pas assez élevé pour éviter l'apparition de phases métastables.

En fait, une phase métastable (α) peut être définie comme une structure polymorphe qui a une énergie de Gibbs plus élevée que d'autres polymorphes (β) du même composé à une température et pression donnée, mais avec un taux de transformation faible de $\alpha \rightarrow \beta$; où α peut être détectée pendant une période observable significative. La métastabilité joue un rôle extrêmement important en science des matériaux, cette implication montre que la cinétique de transformations de phase induites par la pression mérite une étude détaillée.

1.4. Classification des transitions de phase solide-solide

Évidemment, il n'existe pas une manière claire pour décider à quel groupe de classification de Buerger appartient une transition particulière ou non. Parmi ces raisons, le problème du caractère insaisissable du concept de la liaison chimique, là où les transitions martensitiques peuvent impliquer de grands déplacements atomiques avec des changements dans les nombre de coordination, cela ce produit très fréquemment lors d'une transition (reconstructive) sans diffusion. Une classification moins ambiguë peut être mieux proposée sur des critères à base de symétrie. Dans cette classification, il y a :

- Des transitions avec des relations groupe--sous-groupe entre les phases initiales et finales.
- Des transitions sans aucune relation de groupes sous-groupes,
- Des transitions impliquant des étapes intermédiaires des deux premiers types.

Les caractéristiques suivantes sont inhérentes aux transitions de type (i) : changements structurels dans lesquels les distances interatomiques sont légèrement modifiées, la structure des atomes d'haute symétrie qui se déplacent de leurs positions spéciales, briser la symétrie locale ; la phase de basse symétrie s'approchant progressivement de la situation où de nouveaux éléments de symétrie apparaissent ; et manque de métastabilité et d'hystérésis de phase.

Ces transitions peuvent être modélisées en utilisant le formalisme phénoménologique de Landau [13]. Les différences entre les structures de haut et basses symétrie peuvent être décrites en utilisant un paramètre d'ordre η ($\eta = 0$ pour la structure de haut symétrie et $\eta = 1$ pour une structure de basse symétrie) qui se transforme comme une représentation irréductible non totalement symétrique du groupe de haut symétrie et appartient à la représentation de symétrie irréductible du groupe de basse symétrique.

En bonne approximation, Ce paramètre η présente une dépendance linéaire des déformations cellulaires et des déplacements atomiques. Le changement de la potentielle thermodynamique pertinente (G , par exemple) entre les phases initiales et finales peut être exprimé avec quelques termes comme une somme de pouvoirs du paramètre η . Du point de vue thermodynamique, ces transitions sont de second ordre ou même de premier ordre. L'ordre de transition dépend des coefficients de l'expansion de la potentielle thermodynamique (ce sont des fonctions de pression et de température). En particulier, la présence de termes cubiques conduit à des états intermédiaires d'énergies plus élevées entre les structures initiales et finales aux conditions d'équilibre et donc aux transitions de premier ordre. Généralement, les transitions de phase displacive sont de ce type. Les transitions sans relation de groupe-sous-groupe entre les phases initiales et finales (le type (ii)) impliquent une grande réorganisation atomique ainsi qu'une formation ou rupture de liaisons. Les procédés de diffusion et des mouvements coopératifs des atomes peuvent avoir lieu simultanément. Dans le cas des transitions sans diffusion de longue gamme, il est possible d'établir un chemin de transition basé sur une structure intermédiaire avec un groupe spatial étant un sous-groupe commun des phases initiales et finales. Alors il est possible de définir une coordonnée de transformation pour suivre la transition en utilisant la structure intermédiaire.

Dans ces cas, il est possible de modéliser la transition en utilisant une modification de l'approche de Landau : le paramètre correspondant d'ordre est défini comme fonction périodique non linéaire des déplacements atomiques particuliers et des contraintes impliquées dans la transformation [13], les transitions reconstructives sont de ce type.

1.5. La description martensitique des chemins de transition

Si l'énergie d'activation diminue sous la réduction de l'hystérésis et martensitique, la transition appartient à la deuxième catégorie. A cet égard, des comportements différents sont possibles :

- énantiotropes, si la transition est réversible,
- monotropes, si la transition se déroule dans une seule direction et est irréversible. Cependant, après de récentes avancées dans le domaine des expériences à haute pression, la limite de la trempabilité est devenue très flexible. De plus, aucune propriété des deux phases n'est traitée. À cet égard, l'approche cinétique semble être limitée.

La description cinétique des transitions de phase induites par la pression est une tâche formidable en raison de la complexité inhérente des étapes de la nucléation et de croissance et de la dépendance temporelle dans la réorganisation atomique au cours du processus.

Les simulations informatiques traitent le problème au moyen de deux stratégies. Le premier est l'approximation statique ou martensitique tandis que le second tient en compte l'évolution du temps. Tous les deux peuvent être reliés aux deux types d'aspects fondamentaux de l'étude cinétique présentée ci-dessus. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur la description martensitique. Il ne couvre que la vue mécaniste de la transformation de référence presque exclusive à la description du chemin de transition. Ceci est utile pour la simulation de l'étape de nucléation de la transformation. Les chemins de transition proposés au moyen de l'approximation martensitique sont également très utiles dans les simulations dynamiques de ces transformations, et quelques propriétés énergiques peuvent être calculées à partir de l'approche statique et être liées plus tard aux modèles cinétiques.

L'approximation martensitique ou statique comporte un concept qui organise le mouvement atomiques le long de la transformation, ici on peut voir les atomes comme une armée bien organisée et disciplinée, où les ils subissent des distorsions locales ou des contraintes macroscopiques, ne perdent jamais l'ordre global. On suppose que les domaines n'apparaissent pas dans la transformation, mais le cristal dans son ensemble se transforme d'une phase à l'autre. Cependant, le long du processus, les atomes se déplacent simultanément d'une manière arrangée tout en conservant la symétrie de translation. De cette façon, nous pouvons choisir une cellule d'unité pour décrire le chemin de transition. Ainsi, la première étape nous oblige à trouver un sous-groupe d'espace commun des structures initiales et finales. Cette description martensitique suit le formalisme de la théorie de Landau généralisée et nous permet de choisir une coordonnée de transformation et de définir le chemin de transition comme dans le cas des réactions chimiques. Sous cette approximation, il est possible de visualiser les déformations cellulaires et les déplacements atomiques le long de la transition. Les calculs de la mécanique quantique peuvent être effectués pour simuler l'approche martensitique du chemin de transition et pour fournir des données précieuses décrivant certaines des propriétés énergétiques apparaissant dans les modèles classiques discutés ci-dessus, par exemple, ΔG^+ et ΔG . La d'entraînement de la transformation.

1.6. Simulation des transitions à température non nulle

Les méthodes de simulation par ordinateur, tels que la dynamique moléculaire (MD) utilisent un temps d'intégration de l'ordre de 1 femto seconde (fs) afin de capturer propriétés des mouvements atomiques rapides comme les oscillations moléculaires. En fait, même avec le matériel sophistiqué disponible, nous avons besoin d'environ 100 secondes(s) de temps

ordinateur pour imiter 1 Pico seconde (ps) de la réalité. Par conséquent, simuler un phénomène qui se produit une fois une milliseconde nous avons besoin de plus de 3 ans de temps d'ordinateur pour l'observer. Cette disparité de l'échelle de temps est causée par l'existence de haute énergie des barrières ou des goulets d'étranglement entropiques séparant les états à longue durée de vie. Ces états stables ou métastable, peuvent être des espèces chimiques différentes comme des réactifs et des produits d'une réaction chimique, ou polymorphes différentes ou phases d'un matériau condensé (par exemple les phases B1 et B2 du NaCl), voire des conformations d'un polymère.

Nous entendons par événements rares, tout phénomène dynamique se produisant avec une fréquence trop basse pour être observé sur une échelle de temps de simulation informatique. Cette définition comprend de nombreux processus chimiques et physiques comme le repliement des protéines, les réactions enzymatiques, les réactions chimiques en solution, la nucléation des cristaux et la phase de reconstruction induite par la pression transitions, le sujet de cette thèse. Pour capturer le problème d'échelle de temps dans les processus activés, considérons la situation représentée sur la figure 1.3. Un espace de phase d'un système prototypique est composé de deux bassins A et B correspondant à des régions distinctes d'états à longue durée de vie. Le système passera la majorité de son temps à errer aveuglément et basculer entre micro states à former le bassin A avant d'acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour excéder la barrière d'énergie de transition et atteindre la région B.

Pour un équilibre statistique, seules les régions A et B sont Pertinent. Cependant pour un équilibre dynamique $A \rightarrow B$, c'est la région du tampon séparant A de B qui a le plus d'importance. Une fois le seuil franchi, le système a une grande énergie cinétique par rapport à k_{BT} . L'énergie est transférée à différents degrés de liberté provoquant une relaxation très rapide dans le deuxième bassin. Ici le système commence à fluctuer dans les micro-états formant le bassin B.

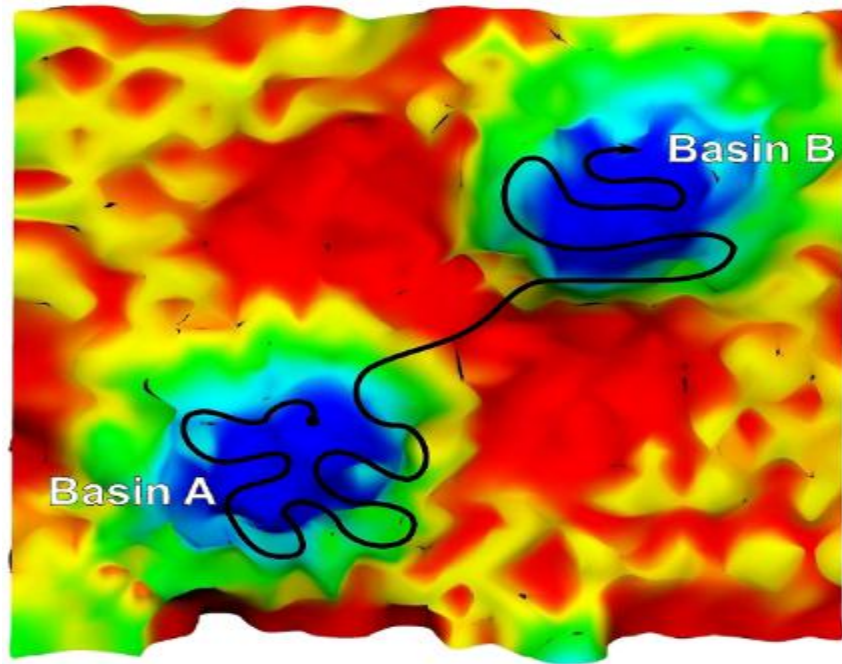


Figure 3.1 : Représentation schématique d'une trajectoire dynamique d'un système transitant entre deux bassins d'états à vie longue A et B (régions bleues). Le système dépense la majorité du temps errant dans les bassins A et B, alors que le passage est volatile. Les couleurs : bleu, vert, jaune et rouge reflètent une échelle d'énergie ascendante.

Le transfert d'énergie entre différents degrés de liberté joue un rôle important dynamique de franchissement de barrière [27]. Les périodes de temps passées dans chaque bassin A et B, sont différentes mais nettement plus longues que le temps nécessaire pour transiter d'un état à un autre (Figure 1.3). Ceci implique que les transitions se produisent rarement. Pour un matériau condensé, l'agrégation est associée à la nucléation des phases. Le saut d'un atome d'un site interstitiel à l'autre dans un solide est un autre exemple physique d'un événement rare.

Les études de transitions de phase telles qu'elles sont connues consistent en comprendre les détails de la transition en identifiant :

- Le mécanisme de transition, par la détermination des mouvements atomiques associés avec la nucléation de phase et la croissance états intermédiaires, conséquence de déformations locales ou de la formation de structures dimensionnelles interfaçant les phases coexistant

- Cinétique de la transition (par exemple, constantes de vitesse)

Pour cela, il est nécessaire d'identifier les degrés de liberté pertinents, ou les coordonnées de la réaction, et distinguer des variables orthogonales, dont les actuations peuvent être considéré comme un bruit aléatoire.

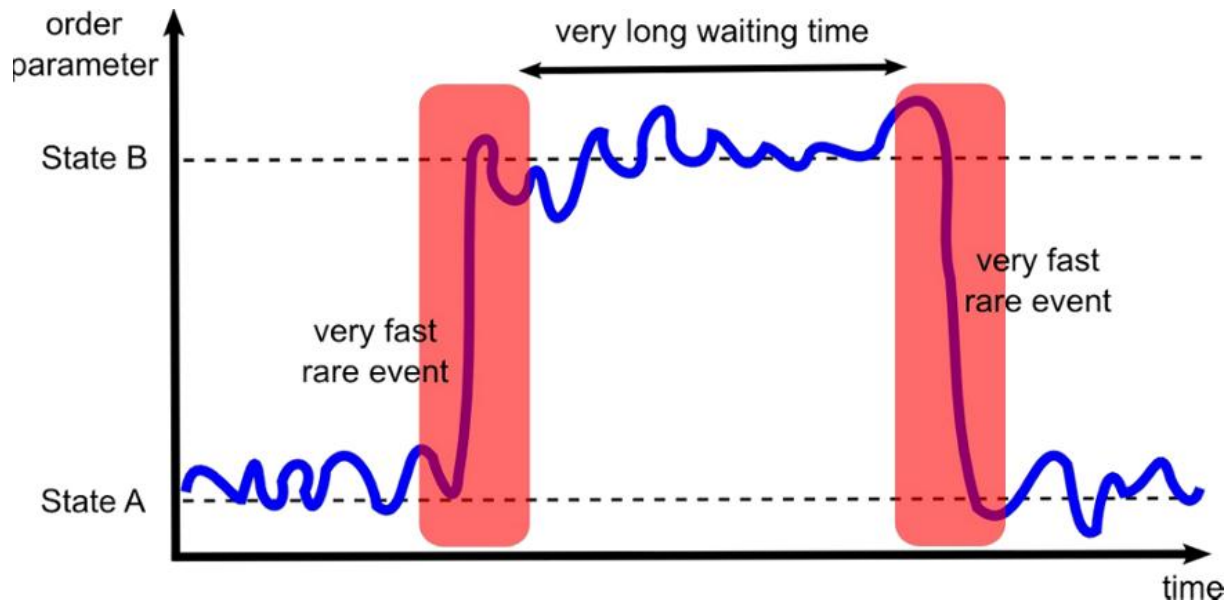


Figure 4.1 : Evolution temporelle d'une trajectoire dynamique d'un système passant de l'état A à l'état B. Les temps de résidence passés dans les états sont très longs par rapport au temps nécessaire pour basculer entre les états. A et B peuvent être distingués en utilisant un paramètre d'ordre comme le numéro de coordination d'un atome.

L'approche la plus simple pour collecter de telles informations cinétiques et acquérir une description atomistique du processus dynamique en utilisant la dynamique Moléculaire simple. Cependant, les très longs temps d'attente consommés pendant la fluctuation du système dans les bassins stables peuvent être exponentiellement très long si la hauteur de l'énergie les barrières augmente. Même si nous n'avons pas essayé de sonder l'ampleur d'une telle attente périodes, ces calculs sont loin de la portée des ordinateurs les plus rapides actuels. Évidemment, afin de surmonter le problème des événements rares, des méthodes spéciales sont nécessaires. Ici, l'accent est entièrement mis sur l'événement rare, tout en sautant le long fastidieux temps d'attente.

1.6.1 Modélisation et stratégies numériques pour la simulation des transitions à température nulle

La détermination des mécanismes de transition possibles comportent les étapes suivantes :

- une élection préliminaire basée sur des critères de symétrie.
- l'application de critères structurels.
- simulation des profils énergétiques pour les chemins de transition choisis.
- l'analyse structurale et chimique de la liaison le long des chemins de transition.

Donc, on a vu que les critères de symétrie aident à définir une hiérarchie des chemins de transition en utilisant un groupe d'espace (un sous-groupe commun) et la taille de la cellule unitaire (nombre d'unités de formule) reliant les structures initiales et finales. La méthode nécessite le même nombre d'atomes dans la cellule unitaire du sous-groupe commun pour les deux structures ainsi qu'une correspondance entre les positions de Wyckoff des atomes des deux structures dans la cellule unitaire de référence. La représentation des phases initiales et finales dans la base du sous-groupe commun permet leur comparaison directe avec la possibilité de visualiser tous les changements dans les paramètres du réseau et les coordonnées atomiques associées à la transformation.

Les critères structurels, surtout la contrainte de cellules d'unité (S) et les déplacements atomiques ($\delta(i - j)$) supposés dans la transformation, conduisent à une deuxième classification hiérarchique des trajectoires compatibles par symétrie. Les faibles valeurs de S et $\delta(i - j)$ suggèrent un chemin de transition a priori compétitive.

Il convient de rappeler que S est une fonction croissante des valeurs propres du tenseur de déformation, et que le tenseur de déformation est lié à un changement du tenseur métrique $G - G_0$, c'est-à-dire dans la géométrie de la cellule unitaire correspondante à une déformation homogène de la structure cristalline qui fixe les coordonnées atomiques fractionnaire [14]. Si ces coordonnées changent, alors une déformation interne apparaît. La déformation totale de la structure cristalline contient les deux contributions.

Éventuellement, les changements dans les distances interatomiques qui sont seulement dues à la déformation interne peuvent être utilisés pour établir des correspondances atome-atome entre les deux structures. Ainsi, il est logique de choisir la correspondance atomique qui fournit les distances les plus courtes entre les atomes du même type dans les deux structures : un atome i

dans la structure du début et l'atome j dans la structure finale. Les distances des déplacements atomiques $\delta(i - j)$ sont calculées en prenant comme référence les paramètres du réseau de la structure initiale. L'utilitaire **TRANPATH** du site Bilbao Cristallographique Server [14] est un outil pratique pour effectuer ces calculs.

Transition Paths

TranPath derives systematically transitions paths between structures whose symmetry groups are not group-subgroup related. The transformation between the two structure types involves an intermediate "hypothetical" configuration described by a common subgroup of the symmetry groups of the two end phases. Additional symmetry constraints follow from the compatibility conditions of the occupied atomic positions at both ends of the path.

The program only accepts, as input data, structures described in a **standard/default setting** of the space group. If the original structure is described with respect to an **ITA setting**, the program **SETSTRU** can be used to transform it to the standard setting. In the case of more arbitrary non-conventional settings, the tool **TRANSSTRU** can be of some help, if the **transformation** to the standard setting is known.

If you are using this program in the preparation of a paper, please cite it in the following form:

C. Capillas, JM Perez-Mato and MI Aroyo 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 275203

If you are interested in other publications related to Bilbao Crystallographic Server, click [here](#).

Z1 [Formula units per conv. cell]

Z2 [Formula units per conv. cell]

216
3.974 3.974 3.974 90 90 90
2
Si 1 4a 0 0 0
C 1 4c 0.25 0.25 0.25

Structure 1

225
3.684 3.684 3.684 90 90 90
2
Si 1 4a 0 0 0
C 1 4b 0.5 0.5 0.5

Structure 2

Maximum k-index [Maximum cell multiplication in the subgroup]

Maximum strain [Maximum strain allowed]

Maximum Δ [Maximum distance allowed]

Figure 5.1. Menu du serveur Cristallographique de Bilbao (**TRANPATH**)

Une conclusion rigoureuse sur le mécanisme martensitique le plus favorable nécessite la comparaison des profils énergétiques de Gibbs calculés pour différents chemin de transition et, en particulier, le calcul des barrières énergétiques correspondantes. L'évaluation de ce profil énergétique suit la procédure suivante.

2. Algorithme des chemins de transition de symétries maximales pour des transitions de phase reconstructives

La prédiction et la caractérisation des mécanismes atomiques qui régissent les transitions de phase de premier ordre sans relation de groupe sous-groupe entre leurs phases par des méthodes basées sur des calculs DFT est devenue du grand intérêt. Les sujets typiques de ces études sont les transitions de phase reconstructive (TPR), qui constituent le type le plus répandu de transitions de phase structurelles dans la nature. Ces transitions de phase peuvent conduire aux réorganisations énormes des positions atomiques avec un changement, dans les nombres de

coordination des atomes. Un autre exemple de transitions sans relation de groupe sous-groupe entre leurs phases, mais n'impliquant pas de grandes réorganisations atomiques, est donné par les transformations entre phases ferroélectriques avec différentes orientations de la polarisation qui sont entraînées soit par la température, soit par le champ [15].

En général les transitions de phase reconstructive dans les cristaux, sont les transitions de phase de premier ordre et sont régies par des processus de nucléation. Cependant, ils ne sont pas en contradiction avec le fait que sur une base locale, ces transformations peuvent impliquer des déplacements sans diffusion de coopération des atomes, qui se traduisent par des configurations locales intermédiaires transitoires qui donnent un caractère cristallin approximative.

La simulation de la dynamique moléculaire en effet a démontré ces configurations intermédiaires transitoires sur les interfaces séparant les deux phases [10]. Pour faire abstraction cette propriété, on peut considérer ces configurations transitoires comme un état cristallin homogène qui relie sous une forme continue les deux phases de gamme à plus forte symétries. Nous pouvons parler alors d'un chemin de transition (*path way transition*). Ce chemin peut être défini comme l'ensemble des déplacements atomiques et déformations de réseau faisant passer le système d'une manière continue d'une phase à l'autre. Dans le cas le plus simple, on suppose qu'un ensemble minimal de symétrie se brise ou se gagne lors de la transformation, de sorte que l'état intermédiaire a la même symétrie tout le long de la transformation, et est donnée par un sous-groupe commun des groupes spatiaux des deux phases d'extrémité.

Cet état intermédiaire définit une trajectoire possible ou le chemin de transition est de configuration continue entre les deux phases d'extrémité. Un chemin de transition spécifie les déplacements atomiques et les déformations de réseau qui sont censés avoir lieu à un niveau *local* pendant la transformation. En général, pour les deux phases, le nombre possibles de chemins de transition est infini, car le nombre de sous-groupes communs est infini. Pour ce limité aux mécanismes les plus probables, on peut limiter la multiplication cellulaire du sous-groupe intermédiaire. Pour une multiplication de cellule donnée, il est possible d'obtenir un ensemble fini de sous-groupes communs. Une analyse de symétrie ne peut pas prédire énergétiquement le chemin de transition le plus favorable. Cela nécessiterait alors, d'explorer le paysage énergétique et, en particulier, les barrières d'énergie qui séparent deux phases distinctes et stables ; établissant les chemins de transition les plus favorables dans la configuration de l'espace [16,17]. Cependant, une exploration complète de l'espace de configuration est impossible, et il est nécessaire de faire une sélection préalable des sous-espaces les plus favorables. Les critères de symétrie sont donc essentiels pour une sélection logique [18] et systématique de ces sous-espaces [19].

La connaissance des chemins de transition les plus favorables présente également un intérêt considérable pour certaines applications particulières. Par exemple, la compréhension des relations de symétrie entre les deux phases stables peuvent entraîner à des modèles phénoménologiques simples permettant de déterminer la topologie de son diagramme de phase [20]. En outre, le chemin de transition détermine le rapport d'orientation des deux phases et leur domaine de structures éventuelles. Enfin, dans certains cas, les différents états intermédiaires sont des candidats pour les nouvelles phases stables, notamment à haute pression, dans des systèmes identiques ou analogues [21].

L'une des premières tentatives de description des transitions de phase reconstructive, en termes de rupture de symétrie initiale, est donnée par Cahn [22] dans l'étude de la transformation $fcc \rightarrow bcc$. Dmitriev et Toledano [20] ont développé un formalisme modifié de Landau basé sur la définition du paramètre d'ordre périodique avec des déplacements, qui a été appliqué avec succès à l'étude de transitions considérables.

La méthode pour déterminer les chemins de transition possibles utilisée par Sowa combine des considérations de symétrie et des modèles géométriques basés sur la déformation de remplissage de sphères hétérogènes [23]. Stokes et Hatch ont appliqué une approche basée sur des critères de symétrie et de structure combinée à des calculs énergétiques à plusieurs cas, parmi lesquels, les transformations entre les types de structures CsCl et NaCl [24], ou de zinblende à NaCl [25].

Dans les sections suivantes, nous présentons une méthode pour déterminer systématiquement les chemins de transition possibles en termes de :

Leurs relations de symétrie, qui incluent l'analyse des relations de groupe-sous-groupe et les séparations des positions Wyckoff occupées dans le sous-groupe commun. Les conditions structurelles liées aux valeurs tolérables pour les déformations du réseau et les déplacements atomiques. Les chemins de transition sont atteints, en introduisant le concept de chemins de transition de symétrie maximale. La procédure est illustrée par un exemple de transitions de phase reconstructive, citer si dessous, les transformations entre les types de structure Zinblende (B3) à NaCl (B1).

2.1. Conditions de symétrie sur les chemins de transitions

Considérons deux structures cristallines S_1 et S_2 avec des symétries de groupes d'espace G_1 et G_2 , qui ne sont pas liées à un groupe ou sous groupe. Les structures sont décrites par les paramètres de maille, les positions des atomes et le nombre d'unités de formule Z_1 et Z_2 par cellule d'unité conventionnelle. Une transformation entre les deux structures peut être décrite comme un processus en trois étapes : en commençant par une symétrie initiale limitée $G_1 \rightarrow H_1$, $H_1 \simeq H$, est un hypothétique sous-réseau du réseau initial est obtenu avec les mêmes paramètres de maille ou d'un multiple d'entre eux, et ayant perdu certaines opérations de symétrie de G_1 . Ensuite, le paramètre du sous-groupe H_1 est déformé par une transformation affine sans une modification supplémentaire de symétrie $H_1 \rightarrow H_2$, $H_1 \simeq H_2$, accompagné par des déplacements atomiques qui sont compatibles avec le sous-groupe de symétrie commun. Enfin, une symétrie $H_2 \rightarrow G_2$ a eu lieu, où une nouvelle opération de symétrie non appartenant à G_1 apparaissent. La factorisation en trois étapes de la variation de symétrie $G_1 \rightarrow G_2$ permet l'application des restrictions de symétrie à la paire groupe sous-groupes $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$, et les critères quantitatifs structurels pour le changement $H_1 \rightarrow H_2$. Notez que pour la description complète d'un chemin de transition, il faut non seulement la définition de la paire de sous-groupes (H_1, H_2), mais aussi l'identification des déplacements atomiques qui relie par paire les positions atomiques dans les deux phases.

2.1.1. Les Indices du sous-groupe commun de deux groupes d'espace

Les réductions de symétrie $H_1 < G_1$ et $H_2 < G_2$ sont caractérisées par les indices suivantes : $i_1 = |G_1|/|H|$, $i_2 = |G_2|/|H|$ selon le théorème de Hermann [26], ces indices de H qui appartient à G_1 et G_2 peuvent être factorisés uniquement en parties :

$$i_q = i_q^t \cdot i_q^k \quad \text{Où : } i_q^t = \frac{|p_q|}{|p_H|} \quad (1.7)$$

avec : $q = 1,2$

P_q et P_H étant les groupes de points de l'espace de groupe G_q et H . Les indices i_q^t sont liés en réduction à la symétrie du groupe de points pendant la rupture de symétrie $G_q \rightarrow H_q$, ou i_q^k correspond à la multiplication de la cellule primitive d'unité dans le sous-groupe. Il est évident que le nombre d'unités de formule par cellule primitive d'unité pour les structures S_1 et S_2 doit être le même lorsqu'il est décrit dans leurs sous-groupes H_1 et H_2 . Ceci

est forcé par la transformation continue supposée dans le groupe d'espace H reliant les deux structures. Cela signifie que :

$$Z_1 \cdot i_1^k / f_1 = Z_2 \cdot i_2^k / f_2 \quad (1.8)$$

Où : f_1 et f_2 , sont les facteurs de centrage¹. En tenant compte de l'équation (1.7), cela implique la relation entre les indices i_1 et i_2 des deux branches groupe-sous groupe $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$:

$$i_2 = i_1 \cdot \frac{Z_1}{Z_2} \cdot \frac{|p_2|}{|p_1|} \cdot \frac{f_2}{f_1} \quad (1.9)$$

2.1.2. Sous-groupes communs des deux groupes d'espace

Lorsque que les types de sous-groupe commun et les indices correspondants sont obtenus, l'étape suivante dans l'analyse de la symétrie des chemins de transition possibles pour le changement $G_1 \rightarrow G_2$, consiste à calculer les sous-groupes de deux branche groupe sous-groupe, tel que les ensembles $\{H_{1,r}, r = 1, \dots, n\}$ avec l'index i_1 dans G_1 , et $\{H_{2,s}, s = 1, \dots, m\}$ avec l'index i_2 dans G_2 . L'ensemble des sous-groupes possible $H_{1,r}$ et $H_{2,s}$ sont distribués dans des classes des sous-groupes conjugués, par rapport à G_1 et G_2 , respectivement. Le sous-groupe $H_{q,k}$ avec $q = 1, 2$ est indiqué par une paire de matrice-colonne $(P, p)_{q,k}$ qui détermine la transformation entre les bases conventionnelles de G_q et $H_{q,k}$. Chacune des $n \cdot m$ paires de $(H_{1,r}, H_{2,s})$ et des matrices de transformation correspondantes, définissent une symétrie possible pour le chemin de transition entre G_1 et G_2 .

Il est important de prendre en compte :

(i) Dans notre traitement nous indiquons $H_{q,k}$ par la matrice de transformation $(P, p)_{q,k}$, on devrait noter que le choix de $(P, p)_{q,k}$ n'est pas unique : son caractère arbitraire est déterminé par le normalisateur de H . En d'autres termes, deux matrices de transformation qui diffèrent par une matrice appartenant au normalisateur de H correspondent au même sous-groupe, c'est-à-dire, le même sous-ensemble des éléments de G_q et définissent les chemins de transition qui ne se distinguent pas des critères purement symétriques.

(ii) Physiquement on note que les chemins sont distincts et résultent pour des sous-groupes qui appartiennent à des classes de conjugaison différentes par rapport à G_1 , et par rapport à G_2 . Différentes classes de conjugaison de sous-groupes décrivent différentes structures de symétrie

¹ Le facteur de centrage pour un réseau P- est égal à 1, pour I -, A -, B - ou C - les réseaux sont 2, pour un réseau R- est 3, et pour un réseau F- est égal à 4.

faibles, tandis que les sous-groupes appartenant à la même classe de conjugaison sont liés à différents états de domaine physiquement équivalents.

2.1.3. Règle correspondante à la position de Wyckoff

Pendant la rupture de symétrie $G \rightarrow H$, les atomes qui sont symétriquement équivalents sous G , c'est-à-dire qui appartiennent à la même orbite, peuvent devenir non-équivalents sous H (les divisions d'orbite) et/ou leur symétrie d'emplacement est réduite.

Ce comportement est le même pour toutes les orbites appartenant à la position Wyckoff, et est connu sous le nom de division de position de Wyckoff [27, 28]. Pour cela, considérons les deux structures observées expérimentalement S_1 et S_2 spécifiées par les coordonnées des orbites atomiques occupées. D'autres restrictions sur les chemins de transition possibles pour la transformation $G_1 \rightarrow G_2$ sont dues à la correspondance des schémas de division de position de Wyckoff pour les paires de groupe- sous-groupes $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$ comme souligné sur [29]: il est nécessaire par la continuité² que les orbites occupées dans H_1 pour un type atome donné dans S_1 coïncident avec les orbites occupées dans H_2 du même type d'atome dans S_2 .

Pour appliquer cette condition de correspondance de position de Wyckoff, il est nécessaire de prendre en compte le fait que différentes positions de Wyckoff d'un groupe d'espace peuvent permuter sous les tracé isomorphes du groupe d'espace sur lui-même, c'est-à-dire sous le normalisateur du groupe. Cela pourrait conduire à une non-concordance fictive entre les régimes de découpage de position de Wyckoff en raison de l'arbitraire de la matrice de transformation. Afin de surmonter cette difficulté, l'exigence d'une coïncidence stricte des schémas de division de position de Wyckoff devrait être assouplie pour inclure la correspondance des schémas de division jusqu'aux positions de Wyckoff appartenant au même ensemble³ de Wyckoff.

2.1.4. Les chemins de transition de symétrie maximale

Les conditions de symétrie pour un chemin de transition peuvent être résumées comme suit : L'état intermédiaire dans un chemin de transition est caractérisé par une paire de sous-

² Aucun mécanisme d'ordre-désordre n'est pas envisagé.

³ Les ensembles de toutes les positions Wyckoff d'un groupe d'espace qui sont permutés sous le normalisateur du groupe forment les ensembles dits Wyckoff. Les tables des ensembles Wyckoff pour tous les groupes d'espace sont publiées dans [29]

groupes isomorphes communs (H_1, H_2) tels que $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$ avec les indices i_1 et i_2 qui devraient être reliés par l'équation (1.11). Les positions de Wyckoff occupées dans H_1 et H_2 pour chaque type d'atome doivent être identiques ou équivalentes sous le normalisateur $N(H)$. Notons qu'une paire de sous-groupes (K_1, K_2) de (H_1, H_2) , tels que $K_1 < H_1 < G_1$ et $K_2 < H_2 < G_2$ remplit automatiquement ces conditions de symétrie si elles sont satisfaites par H_1 et H_2 . L'utilisation de critères de symétrie ne peut pas prédire le chemin de transition le plus favorable d'un point de vue énergétique.

Mais cela permet de classer les chemins possibles, et de les hiérarchiser. Ceux de plus grande symétrie seront en général les plus probables. L'énergie libre est toujours extrême (minimale ou maximale) par rapport à une rupture de symétrie. Tandis que les cartes d'énergie sont généralement lisses, dans de nombreux cas les vallées de l'énergie correspondent à des configurations d'une plus grande symétrie, où le minimum est forcé par la symétrie. Pour cette raison, il est important d'introduire le concept de chemins de transition de symétrie maximale. On dit qu'un chemin de transition (H_1, H_2) , a une symétrie maximale s'il n'existe pas de paire de sous-groupes intermédiaires (Z_1, Z_2) , tels que $H_i < Z_i < G_i$ avec $i = 1, 2$, qui satisfait également les conditions de symétrie listées ci-dessus. Le concept des chemins de transition de symétrie maximale peut également être généralisé pour inclure en plus les déplacements atomiques spécifiques qui sont impliqués dans la description du chemin. Un chemin de transition serait de symétrie maximale si les déplacements atomiques impliqués dans le chemin ne peuvent pas avoir lieu dans une symétrie plus élevée que celle qui est considérée. En d'autres termes, un chemin (H_1, H_2) , serait toujours de symétrie maximale même dans le cas de l'existence d'une paire de sous-groupes intermédiaires (Z_1, Z_2) remplissant les conditions de symétrie, si les trajectoires atomiques ou la déformation du réseau impliqué dans le chemin à l'intérieur des symétries (H_1, H_2) , n'est pas compatible avec les symétries (Z_1, Z_2) . Pour un ensemble donné de déplacements atomiques reliant les deux phases finales, nous nous attendons comme trajectoires les plus favorables celles dont la symétrie maximale est compatible avec leurs extrémités, et en ce sens les chemins de très faible symétrie peuvent être de symétrie maximale dans ce sens général.

Par exemple le cas du mécanisme de symétrie $P2_1/m$ pour la transformation entre les types de structure $NaCl$ (B_1) et $CsCl$ (B_2) proposé par Stokes et Hatch [19], ou le chemin de symétrie P_2 proposé par Catti [30] pour la transformation des types de structures $NaCl$ en anti-litharge dans le $AgCl$. Cependant, la plupart des chemins de transition décrits ou proposés dans la littérature sont en fait de symétrie maximale au sens plus restrictif représenté par la première

définition indiquée ci-dessus. Dans ce qui suit, nous ne considérerons et n'utiliserons le terme des chemins de transition de symétrie maximale en fonction de cette définition restrictive.

Les chemins de transition de symétrie maximale, spécifiés par les sous-groupes (H_1, H_2) , de plus haute symétrie, décrivent des familles de chemins possibles caractérisés par des sous-groupes (K_1, K_2) , avec $K_i < H_i < G_i$ et $i = 1, 2$. Ils permettent de classer les différentes possibilités de relier deux structures, chaque chemin de transition physiquement possible doit être parmi les ensemble de chemins de transition de symétrie maximale ou dans l'une de leurs familles correspondantes. Il est important de noter que le type de groupe d'espace du sous-groupe commun et les indices dans G_1 et G_2 ne sont pas suffisants pour déterminer si la paire (H_1, H_2) définit un chemin de transition de symétrie maximale. Considérons par exemple les chemins de transition $Cmc2_1$ et $Pna2_1$ dans la transformation entre les types de structures wurtzite et $NaCl$ (voir figure 1).

Dans le cas du chemin $Cmc2_1$ il y a trois sous-groupes de type $Cmc2_1$ distribué dans une classe des sous-groupes conjugués dans la branche hexagonale, et 6 sous-groupes de type $Cmc2_1$ distribué dans une classe des sous-groupes conjugués dans la branche cubique. Le schéma de division de Wyckoff est le même pour tous les sous-groupes dans n'importe quelle classe. L'analyse du graphe de groupe-sous-groupe de $Cmc2_1$ indique qu'il n'y a aucun sous-groupe intermédiaire qui satisfait les conditions de symétrie, ainsi, $Cmc2_1$ définit un chemin de transition de symétrie maximal.

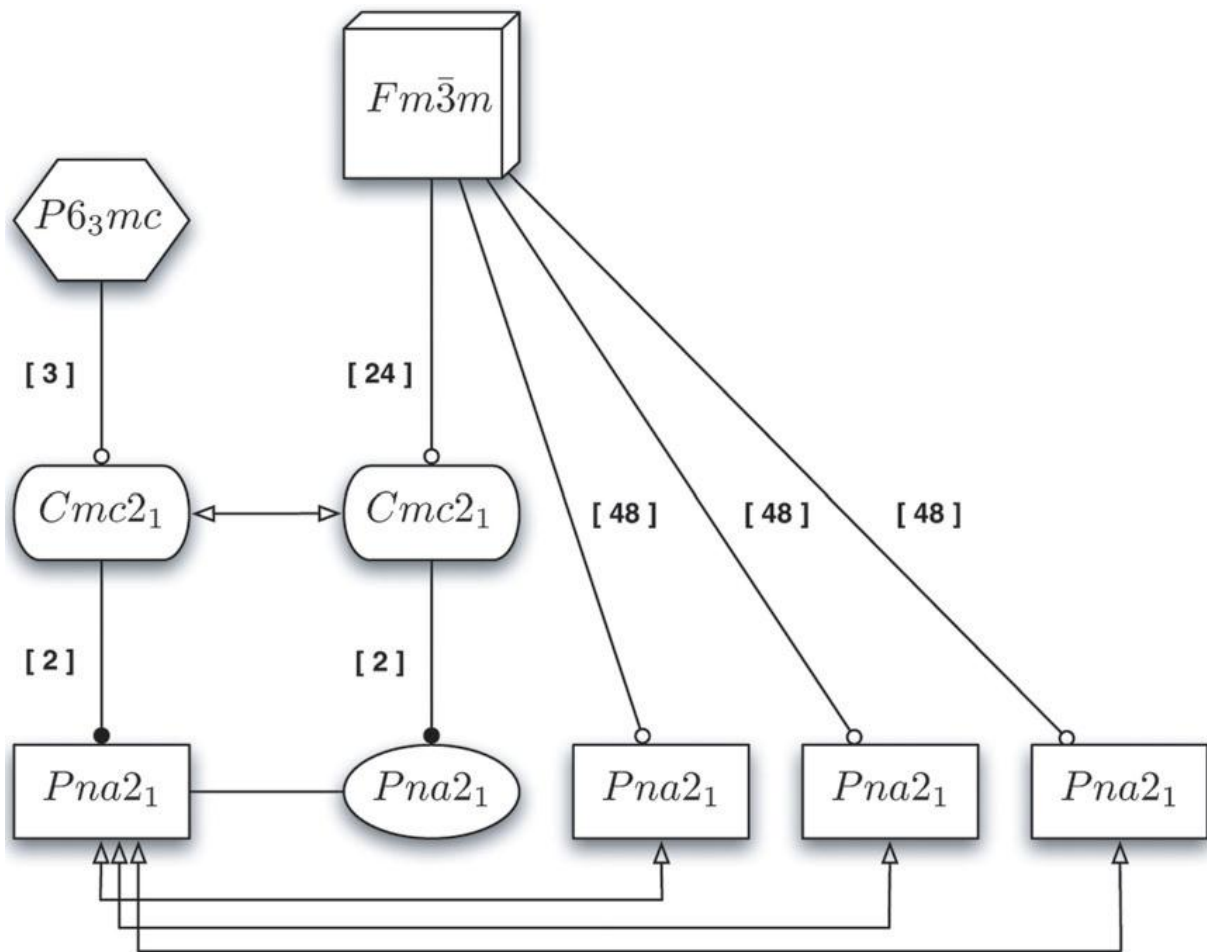


Figure 6.1. Relations de symétrie pour la transformation de *wurtzite* à *NaCl* par via des sous-groupes intermédiaires $Cmc2_1$ et $Pna2_1$. Les deux sous-groupes $Cmc2_1$ et $Pna2_1$ de $Fm\bar{3}m$ qui ne sont pas des sous-groupes de $Cmc2_1$ correspondent aux chemins de transition de symétrie maximale.

Dans le cas du chemin $Pna2_1$, la situation est en quelque sorte différente. Dans la branche hexagonale, il y a trois sous-groupes $Pna2_1$ dans une seule classe remplissant la condition $P6_3mc > Cmc2_1 > Pna2_1$. Dans la branche cubique, il existe 42 sous-groupes distribué en quatre classes. Une de ces classes $Pna2_1$ correspond au sous-groupe de $Cmc2_1$, tandis que les sous-groupes des trois autres classes ne sont pas des sous-groupes de $Cmc2_1$. Les combinaisons des trois classes $Pna2_1$ de la branche cubique avec le représentant $Pna2_1$ de la branche l'hexagonale résulte en trois chemins de transition $Pna2_1$ distincts de symétrie maximale.

2.2. Conditions structurelles sur les chemins de transition

Une fois qu'un ensemble de chemins de transition de symétrie maximale a été déterminé pour un certain changement de symétrie donné par des paires de matrices de transformation $(P,p)_1$, $(P,p)_2$ pour $G_1 \rightarrow H_1$ et $G_2 \rightarrow H_2$, l'application de certaines conditions structurelles peut aider à évaluer leur plausibilité comme chemins de transition

physiquement applicable pour un matériau particulier. Ces conditions structurelles additionnelles limiteraient en général les matrices de transformation qui définissent la déformation du réseau et les déplacements atomiques possibles reliant les deux phases terminales.

Il est raisonnable de penser que les transformations avec des déplacements atomiques plus faibles et des déformations en réseau sont généralement favorisées par rapport aux autres transformations qui impliquent des changements plus importants. Ce critère qualitatif et général peut se traduire en paramètres quantitatifs (tolérances) ou des figures du mérite qui peuvent être utilisés pour éliminer certains chemins possibles et pour classer les restants. Notez que, contrairement aux conditions de symétrie, ces conditions structurelles additionnelles doivent être appliquées séparément à chaque composé particulier et nécessitent des données structurelles spécifiques des deux phases finales. Nous avons considéré deux critères structuraux : l'amplitude de la déformation du réseau et le déplacement atomique maximal qui se produit au cours de la transformation affine $H_1 \rightarrow H_2$. La limite du caractère arbitraire des parties en rotation des matrices de transformation $(P, p)_1, (P, p)_2$.

2.2.1. Déformation du réseau

L'évaluation de la déformation du réseau impliquée dans un chemin de transition a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord, la mise en correspondance des réseaux de H_1 et H_2 a été optimisée pour minimiser l'ampleur de cette déformation, ou elle est mesurée par la distance dite métrique [31]. En utilisant la liberté dans le choix des matrices de transformation $(P, p)_1, (P, p)_2$, données par le normalisateur euclidien $N_\varepsilon(H)$, ou la paire de cellules unitaires qui donne la plus petite déformation est sélectionnée. Dans une seconde étape, une évaluation plus détaillée de cette contrainte de chemin optimisée est effectuée en calculant le tenseur de déformation Lagrangien fini. Une quantité scalaire dérivée [20] est ensuite utilisée comme mesure de l'amplitude de cette déformation.

La distance métrique d est définie comme suit : le tenseur métrique G pour une cellule unitaire a, b, c peut être représenté par un point h dans un espace à six dimensions [31]:

$$h = \begin{pmatrix} a.a \\ b.b \\ c.c \\ 2b.c \\ 2a.c \\ 2a.b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 \\ b^2 \\ c^2 \\ 2bc \cos(\alpha) \\ 2ac \cos(\beta) \\ 2ab \cos(\gamma) \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

La distance métrique d entre deux cellules élémentaires est définie comme la distance entre les deux points correspondants à cet espace à six dimensions, et est une mesure approximative de l'amplitude de la contrainte relative aux deux cellules. Le tenseur de Lagrange des déformations η utilisé dans la deuxième étape peut être calculé dans un système de référence cartésien [32, 33].

$$\eta = \frac{1}{2}(e + e^T + e^T e) = \frac{1}{2}((R_1^{-1})^T G_2 R_1^{-1} - I) \quad (1.11)$$

Où : $e = R_2 R_1^{-1} - I$

G_2 : Le tenseur métrique pour les paramètres de réseau de H_2 .

I : La matrice d'identité.

Les tenseurs racines standard R_i fournissent les transformations de coordonnées des bases conventionnelles des deux cellules unitaires à la cartésienne. Selon Schmahl [34], un paramètre pratique pour l'évaluation quantitative du degré de déformation d'un réseau est donné par:

$$S = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \eta_i^2} \quad (1.12)$$

Où η_i sont les valeurs propres du tenseur fini du lagrangien des déformations.

2.2.2. Tracés atomiques

Le second critère structurel se rapporte à l'évaluation des déplacements atomiques impliqués dans le mécanisme de transformation. Les positions atomiques des deux structures sont représentées dans la base du sous-groupe commun et les paramètres variables dans la description de la position de Wyckoff indiquent les paramètres structuraux pertinents (degrés internes de liberté) pour la transformation. Cependant, il existe plus d'une possibilité pour coupler les atomes entre les deux structures pour un sous-groupe commun donné.

Le chemin n'est pas complètement défini tant que ce traçage d'atome à atome entre les deux phases finales est introduit. Il faut considérer le traçant la plus favorable celle qui minimise le déplacement atomique maximal requis pour la transformation. Ces déplacements estimés ne sont que qualitatifs, car ils sont calculés sans tenir compte de la contrainte de réseau qui l'accompagne. De plus, la valeur de la tolérance Δ_{tol} est introduite, ainsi les chemins de transition avec cette distance maximale minimisée, $\Delta_{max} > \Delta_{tol}$ sont rejetés.

Il est possible de classer les différents mécanismes évaluant leur pertinence, par ce que les paramètres estimant la déformation du réseau et les déplacements atomiques, indiqueraient un mécanisme compétitif.

3. Exemple de transition de phase reconstructive B3-B1

- **Cas du binaire 3C-SiC [35]**

Prenons par exemple la transformation martensitique qui se produit dans le composé zinc blende 3C-SiC. La transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide. Cette transformation est une transformation displacive : les déplacements atomiques sont faibles (très inférieurs de la dimension de la maille) et se produisent par des mouvements corrélés d'atomes (contrairement aux déformations par diffusion qui, elles, procèdent par le mouvement atomiques aléatoire). Ainsi, cette transformation sans diffusion se propage de façon indépendante du temps, par un déplacement des interfaces entre les deux phases. La transformation martensitique peut s'opérer à toute température, à des vitesses de chauffage ou de refroidissement qui peuvent être très rapides, sans toutefois qu'il y ait modification de la composition chimique. En effet, la martensite hérite de l'ordre et de la composition chimique de la phase mère. Il y a réarrangement des atomes pour une structure plus stable.

La procédure décrite ci-dessus pour la détermination de chemins de transition de symétrie maximale a été implémentée dans un programme informatique [36], en utilisant les bases de données et les outils fournis par le serveur cristallographique de Bilbao [37]. Dans ce qui suit, nous présentons le résultat de son application sur la transition de phase reconstructive de type Zinc blende (B3) à NaCl (B1). L'évaluation de la plausibilité des chemins de transition obtenus et l'application des limites de tolérance ont été nécessairement effectuées

Beaucoup de semi-conducteurs $II - VI$ et $III - V$ adoptent la structure zincblende comme état cristallin fondamental. La structure de zincblende cristallise dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (216) avec des atomes dans les positions $2b$ tel que $(1/3, 2/3, 0), (1/3, 2/3, 3/8)$. La transformation de zincblende en $NaCl$ à haute pression a été largement étudiée dans la littérature en raison que ces matériaux ont un intérêt technologique qui subissent une telle transition. Le matériau SiC , est largement utilisé et possède une importance pratique dans les appareils électroniques.

Tableau 1.1. Trajectoires de transition de symétrie maximale pour la transformation de zinc blende (B3) en NaCl (B1), pour un indice-k maximum égal à 3. Les sous-groupes communs maximaux, leurs indices correspondants et les matrices de transformation sont spécifiés dans le tableau. Les matrices de transformation ont été optimisées, lorsque la symétrie est autorisée, en utilisant les données structurales de SiC. Le groupe rhomboédrique R3m (chemin numéro 1) est décrit dans la base hexagonale, tandis que l'axe unique pour l'espace monoclinique le groupe P21 (numéro de chemin 6) est le long de b. Un chemin supplémentaire (chemin numéro 7) avec k-index = 4 est également inclus.

No	H	Z _H	i	Matrices de transformation (<i>P, p</i>)
1	(160)R3m	3	4	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, a + b + c$
			8	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, a + b + c$
2	(044)Imm2	2	6	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, +\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, b$
			12	$\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, c, \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b$
3	(145)P3 ₂	3	24	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c - \frac{1}{6}, a + b + c + \frac{1}{6}$
			48	$\frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c, \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b - \frac{1}{6}, -a - b - c + \frac{1}{6}$
4	(144)P3 ₁	3	24	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b - \frac{1}{6}, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, a + b + c + \frac{1}{6}$
			48	$\frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b - \frac{1}{3}, \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c - \frac{1}{6}, a + b + c + \frac{1}{2}$
5	(031)Pmn2 ₁	2	12	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c + \frac{1}{8}, \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, b + \frac{1}{8}$
			24	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c - \frac{1}{8}, \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, b + \frac{3}{8}$
6	(004)P2 ₁	2	24	$-a - \frac{1}{4}, c, \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$
			48	$a, b, -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c + \frac{1}{4}$
7	(198)P2 ₁ 3	4	8	$a + \frac{1}{2}, b + \frac{1}{2}, c$
			16	$a + \frac{1}{2}, b + \frac{1}{2}, c$

Le premier chemin de transition proposé dans la littérature est basé sur un état intermédiaire de symétrie $R3m$ (160) [38]. Un chemin de transition alternative avec la symétrie $P2_13$ (198) a été considérée clairement défavorable [38]. Sur la base des calculs *ab initio* tel que LCAO-DFT, Catti [3, 39, 40] a proposé un mécanisme orthorhombique alternatif de symétrie $Imm2$ (44) plus énergétiquement plus favorable que rhomboédrique dans le cas du SiC et du ZnS.

Tableau 2.1. Coordonnées atomiques, tracés atomiques, la déformation de réseau S et la distance maximale Δ_{max} des chemins de transition de symétrie maximale pour la transformation de zinc blende ($B3$) à $NaCl$ ($B1$) en SiC , pour un indice maximal $k = 3$, déformation maximale du réseau $S_{tol} = 0,2$ et déplacement maximal $\Delta_{tol} = 2A^\circ$.

No	H	S	$\Delta_{max}(A^\circ)$	AT	WP	Coord.de S1	Coord.de S1
1	(160) $R3m$	0.0406	1.7208	Si C	3a 3a	0 0 0 0 0 $\frac{1}{4}$	0 0 0 0 0 $\frac{1}{2}$
2	(044) $Imm2$	0.2335	0.9935	Si C	2a 2b	0 0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$	0 0 0 0 $\frac{1}{2}$ 0
3	(145) $P32$	0.0406	1.0983	Si C	3a 3b	0 $\frac{2}{3}$ 0 0 $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$ 0 0 0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{6}$
4	(144) $P31$	0.0406	1.0983	Si C	3a 3a	$\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0 $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{4}{4}$	$\frac{2}{3}$ 0 0 $\frac{3}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{6}{6}$
5	(031) $Pmn21$	0.0406	1.4050	Si C	2a 2a	0 $\frac{3}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ 0 $\frac{2}{2}$ $\frac{4}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$
6	(004) $P21$	0.0406	1.4050	Si C	2a 2a	$\frac{3}{4}$ 0 0 $\frac{4}{3}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{4}{4}$ $\frac{4}{4}$ $\frac{2}{2}$	$\frac{3}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{4}{4}$ $\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$
7	(198) $P2_13$	0.0406	1.7208	Si C	4a 4a	0 0 0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$	0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

Le même mécanisme orthorhombique a été confirmé par Sowa [40] qui a proposé plus tard un troisième [41] basé sur une symétrie intermédiaire trigonale $P32(145)$. Récemment, Stokes et Hatch [42] ont systématiquement déterminé les chemins de transition de la transformation de zinc blende à NaCl dans le SiC en obtenant un ensemble de huit mécanismes avec une barrière d'enthalpie d'un ordre de grandeur similaire. Les mécanismes précédemment proposés, les auteurs ont ajouté de nouveaux chemins avec des symétries monocliniques et tricliniques Cc (9), $P1$ (1).

Les chemins de transition de symétrie maximale pour la transformation de la structure zinc blende ($B3$) à NaCl ($B1$) sont donnés dans les tableaux 1.1 et 1.2, pour un indice maximal k égal à 3. Le nombre de chemins n'est pas réduit après l'application des conditions structurelles pour les données de SiC avec les valeurs de tolérance de la déformation de réseau $S_{tol} = 0.2$, et des déplacements maximaux $\Delta_{tol} = 2 A^\circ$. Les paramètres du réseau sont $a = 3.974 A^\circ$, pour la structure zinc blende, et $a = 3.684 A^\circ$ pour la structure NaCl [42].

Un ensemble de six chemins de transition de symétrie maximale a été obtenu. Nous avons ajouté un autre chemin bien connu (cas 7) qui résulte de l'augmentation de k -index à 4. Le premier chemin de la liste avec la symétrie $R3m$ (160) correspond à celle proposée par Blanco [38], la seconde avec la symétrie $Imm2$ (44) correspond à la solution de Catti [17] et la troisième, avec la symétrie $P3_2$ (145), au mécanisme étudié par Sowa [41]. Le quatrième chemin implique un sous-groupe intermédiaire $P3_1$ (144), physiquement équivalent à $P3_2$ (145), avec les mêmes paramètres S et Δ_{max} . Avec un indice- k maximum égal à 4, le $P2_13$ (198) proposé est également obtenu. Stokes et Hatch [42] ont obtenu les chemins de transition de symétrie maximale 1, 2, 3 et 7 énumérés dans le tableau 5. Ils ont cependant proposé d'autres : (i) avec symétrie intermédiaire Cc (9) et indices 24 et 48, (ii) deux avec symétrie Cc (9) et indices 48 et 96, et (iii) deux autres voies avec symétrie $P1$ (1) et indices 96 et 192. Les deux derniers cas n'ont pas été considérés ici car ils impliquent un plus grand k -index. Le premier cas Cc (9), avec les indices 24 et 48, est obtenu comme un chemin de transition par nos calculs mais il ne s'agit pas d'un chemin de transition de symétrie maximale, étant un sous-groupe de $Imm2$. Il est cependant de symétrie maximale dans le sens plus étendu discuté ci-dessus. Les nouvelles propositions, $Pmn2_1$ (31) et $P2_1$ (4), présentent des valeurs intéressantes et compétitives pour la déformation S et le déplacement atomique maximal Δ_{max} , en comparaison avec les valeurs correspondant aux mécanismes précédemment proposés.

Il a été développé un procédé systématique pour la détermination des chemins de transition possibles pour une transition de phase pour des relations non groupe -sous-groupe, entre leurs phases, qui a été mise en simulation numérique. La méthode est basée sur certaine symétrie et critères structuraux. On suppose qu'un chemin de transition implique une configuration intermédiaire hypothétique dont la symétrie est donnée par un seul sous-groupe commun des groupes d'espace des deux phases stables.

L'introduction des chemins de transition de symétrie maximale conduit à un schéma de classification pratique. Les conditions de symétrie appliquées ont une validité générale car elles

ne dépendent pas des structures spécifiques mais seulement des types de structure des deux phases finales. Une évaluation de la plausibilité des chemins de transition dérivés à partir des conditions de symétrie est réalisée par une analyse supplémentaire des déformations du réseau et des déplacements atomiques impliqués dans le chemin de transition pour un matériau typique spécifique.

Référence

- [1] J. Manuel Recio, J. Manuel Menéndez, Alberto Otero de la Roza « An Introduction to High-Pressure Science and Technology», 2016 by Taylor & Francis Group, LLC
- [2] N. V. Chandara Shekar and K. Govinda Rajan, *Bull. Mater. Sci.* **24**, (2001).1
- [3] S. E. Boulfelfel, Thèse de doctorat, 21.07.2009
- [4] D. Turnbull. *Solid State Phys*, **3** (1956). 225
- [5] J. M. Buerger, in *Phase Transformation in Solids*, edited by R. Smoluchowski, J. E. Mayer, and W. A. Weyl (Wiley, New York, 1951).
- [6] L. Delaey, in *Dislocationless Transformations. In Phase Transformations in Materials, Material Science and Technology*, edited by P. Haasen (VCH Publishers, New York, (1991).
- [7] A. G. Christy, *Acta Cryst. B* **49**, (1993). 987
- [8] V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Y. M. Gufan, and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **60**, (1988). 1958
- [9] T. Matsuo, in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, edited by J. L. Atwood and J. W. Steed (CRC Press, New York, USA, 2003).
- [10] R. Hilfer, *Phys. Rev. E* **48** (1993). 2466
- [11] P. Perrot, *A to Z of Thermodynamics* (Oxford University Press, USA, 1998).
- [12] M. P. Anisimov, *Russian Chem. Rev.* **72** (2003). 591
- [13] P. Tolédano and V. Dmitriev. *Reconstructive phase transitions*. World Scientific,
- [14] E. Kroumova, M. Aroyo, J. Pérez-Mato, et al. *Phase Transitions*, **76**(2003).155
Singapore (1996).
- [15] D. Zahn and S. Leoni, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 250201
- [16] M Catti *Phys. Rev. Lett.* 87(2001) 035504
- [17] M J Catti . *Phys.: Condens. Matter* **16**(2004) 3909–21
- [18] A G Christy *Acta Crystallogr. B* **49**(1993) 987–96
- [19] T H Stokes and D M Hatch *Phys. Rev. B* **65** (2002)144114
- [20] P Toledano and V Dmitriev *Reconstructive Phase Transitions* (Singapore: World Scientific).(1996)
- [21] P Toledano, K Knorr, Ehm L and W Depmeier *Phys. Rev. B* **67**(2003) 144106
- [22] J Cahn *Acta Metall.* **25**(1977) 721–4
- [23] H Sowa *Acta Crystallogr. A* **56** (2000)288–99
- [24] A G Christy *Acta Crystallogr. B* **49** (1993)987–96
- [25] H T Stokes and D M Hatch *Phys. Rev. B* **65**(2002) 144114
- [26] C Z Hermann. *Kristallogr.* 69(1929) 533–55
- [27] H Wondratschek *Miner. Petrol.* **48**(1993) 87–96
- [28] H Wondratschek, U Muller, M I Aroyo and I Z Sens. *Kristallogr.* **210**(1995) 567–73
- [29] C. Mailhiot and A K. McMahan *Phys. Rev. B* **44** (1991)11578–91
- [30] M. Catti *Phys. Rev. B* **72**(2005) 064105
- [31] L C .Andrews and H J .Bernstein *Acta Crystallogr. A* **44**(1988) 1009–18
- [32] J L. Schlenker, G V .Gibbs and M B .Boisen *Acta Crystallogr. A* **34**(1978) 52–4
- [33] M Catti *Acta Crystallogr. A* **41**(1985) 494–500
- [34] W W Z Schmahl. *Kristallogr.* **191** (1990)23–38

- [35] H. Guedda, T.Ouahrani, A.garcia, R. Franco and J. M. Recio , *Phys Chem Chem Phys*,Feb 2016
- [36] Capillas C 2006 Métodos de la cristalografía computacional en el analisis de transiciones de fase estructurales *PhD Thesis* Universidad del País Vasco.
- [37] Aroyo M I, Perez-Mato J M, Capillas C, Kroumova E, Ivantchev S, Madariaga G, Kirov A and Wondratschek H 2006 *Z. Kristallogr.* 221 15–27 <http://www.cryst.ehu.es>.
- [38] M A. Blanco, J M .Recio, A .Costales and R .Pandey *Phys. Rev. B* **62**(2000) R10599-602
- [39] M. Catti *Phys. Rev. B* **65** (2002) 224115
- [40] J M. Perez-Mato, M I. Aroyo, C. Capillas, P .Blaha and K. Schwarz *Phys. Rev. Lett.* **90**(2003) 049603
- [41] H. Sowa *Acta Crystallogr. A* **59** (2003) 266–72
- [42] D M. Hatch, H T. Stokes, J J Dong, J. Gunter, H .Wang and J P.Lewis *Phys. Rev. B* **71**(2005) 184109.

2.1. Equation de Schrödinger

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué par N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$. En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps.

$$\widehat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (2.1)$$

Où H est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(T + U + V + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (2.2)$$

où l'on définit les termes comme suit :

- Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (2.3)$$

- Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i < k} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < k} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

- Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (2.5)$$

- Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -V = \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (2.6)$$

Où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

- Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = \frac{-\sum_{ik} Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (2.7)$$

Où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteurs-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

- Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j}^N W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.8)$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

2.1.1. Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation dite de **Born-Oppenheimer**.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (II.1) exige des moyens encore inexistant aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.1): où E est l'énergie de l'état fondamental, décrite par Ψ .

D'autre part, les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent,

il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique: c'est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien

impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas elle à seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [1], qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. À chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi\{\vec{r}_i\} = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.9)$$

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [2], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

2-2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références [3,4].

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule **connaissance** de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre

fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [5]:

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel V on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable.

$$v(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (2.10)$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (2.11)$$

Le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à $6(N+M)$ variables (en tenant compte des variables de spins). Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement coûteux en temps de calcul et en précision. le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) va nous assurer que pour l'état fondamental ψ_0 , la relation entre la densité du fondamental ρ_0 et le potentiel est bijective, c'est à dire que l'on a en plus :

$$\rho_0(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (2.12)$$

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.
- Pour un potentiel V et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ [6,7]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [8] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation [9]. Elle comporte deux étapes :

- les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique T_e de manière exacte.
- le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des « corrections » aux autres termes.

Si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les N_{occ} états occupés.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = 1 \quad (2.13)$$

où f_i , qui peut être fractionnaire [10], est le nombre d'occupation de l'orbitale i .

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (II.13) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [11] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités associées aux états de spin up (\uparrow) et down

$$(\downarrow), \quad \text{avec} \quad N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow} = N_e$$

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{KS} = & \underbrace{\sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \psi_i \rangle}_{T_e^0} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\ & - \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Où T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons. Les termes Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [12,13] :

$$\begin{aligned}
F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\
&= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\
&= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\
&= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{V - V_H}_{V_x} \\
&= T_0 + V_H + \underbrace{V_c - V_x}_{V_{xc}} \\
E_{tot}^{KS} &= \left[\underbrace{-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}_{H^{KS}} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.17)$$

Et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = -\sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad (2.18)$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.19)$$

Dans les équations (2.16), ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i . Lorsque spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (2.20)$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (2.21)$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité dans tous les autres points de l'espace et que sa détermination est loin d'être une opération triviale.

Le problème connu sous le nom de self-interaction, qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes, est aussi un point important à mentionner. Du fait que la densité amalgame tous les électrons, le terme de Hartree de l'énergie (éq. (2.15)) contient des termes en trop : *tout se passe comme si chaque électron était en interaction coulombienne*

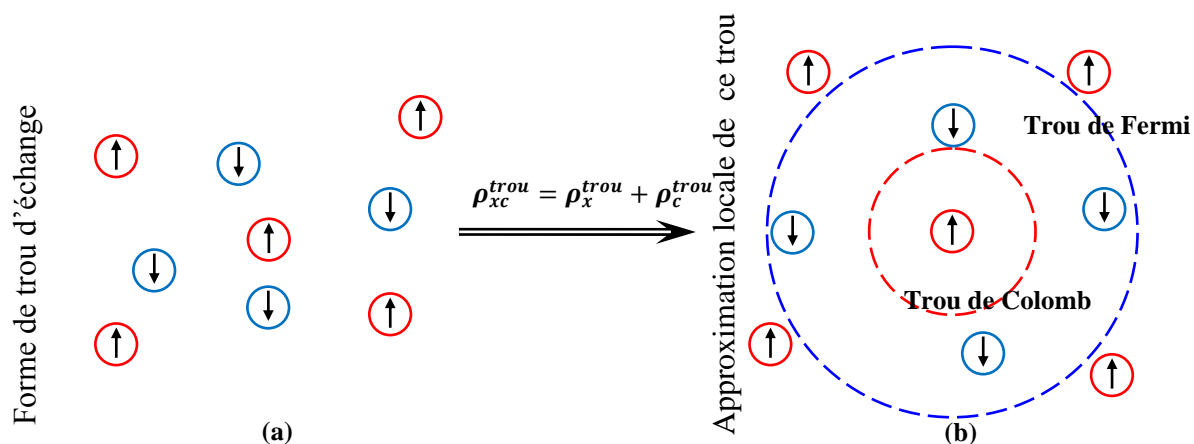
avec lui-même, en plus des autres. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas [14], mais pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [15].

À ce stade, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation, sur lequel nous allons maintenant porter notre attention.

2-2.1 Échange et corrélation

- **Position du problème**

Le principe de Pauli est illustré par un espace (dont la forme reste à définir, mais qu'on peut considérer comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi, c'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à $(\pm \frac{1}{2})$ est exclue. Ce trou accompagne l'électron lors de son déplacement et rend compte de l'échange (c.à.d que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment), ceci influe sur l'énergie par une petite quantité appelée énergie d'échange E_x . Un trou de corrélation doit être imaginé pour les électrons de spin opposé car les mouvements des électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes. Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange et de corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit.



La densité électronique, puis qu'elle est définie à partir d'un point de vue de type particules indépendantes, ne suffit pas pour étudier en détail les effets d'échange-corrélation. Pour cela, il faut également s'intéresser à la densité de paires, qui peut être vue comme la probabilité de trouver deux électrons en interaction dans deux éléments de volume donnés. On peut la définir de la manière suivante :

$$\rho_2(r, r') = \rho(r)\rho(r') \left(1 + f(r, r')\right) \quad (2.22)$$

La fonction f est appelée facteur de corrélation et traduit le fait que les électrons interagissent. Le cas $f(r, r') = 0$ correspond à l'absence d'interaction et conduit à l'apparition du problème de self-interaction, puisque ρ_2 se somme alors à N_e^2 au lieu de $N_e(N_e - 1)$ (qui correspond au nombre d'interactions entre électrons possibles).

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de trois sortes. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit, et se manifeste au niveau de la densité de paires par la relation $\rho_2(r, r') = 0$. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. Il est à noter qu'il n'a pas lieu pour des électrons de spin opposé. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant Ψ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation. Pour être correctement pris en compte, ce dernier nécessite l'utilisation d'un grand nombre de déterminants de Slater pour décrire la fonction Ψ . Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

De par sa définition même, l'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie cinétique réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Afin d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale et le potentiel effectif, la DFT s'est dotée d'un outil très pratique : le trou d'échange-corrélation. Il sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Il est défini par l'expression :

$$h_{xc}(r, r') = \frac{\rho_2(r, r')}{\rho(r)} - \rho(r') \quad (2.23)$$

où le premier terme représente la probabilité conditionnelle (notée $P(r'|r)$ dans la suite) de trouver un électron en r' sachant qu'il y en a déjà un en r . Puisqu'il traduit une diminution de la densité électronique, le trou d'échange-corrélation est habituellement négatif.

Par définition, le trou d'échange-corrélation vérifie la relation suivante :

$$\int dr' h_{xc}(r, r') = -1 \quad (2.24)$$

Puisqu'il est censé corriger le problème de self-interaction ; la distribution de charge du trou contient en effet exactement un électron. Cette règle montre par ailleurs que plus le trou est profond, et plus il est localisé [16]. Tout se passe en fait comme si un électron «creusait un fossé» autour de lui afin d'empêcher les autres d'approcher.

Pour déterminer de quelle manière l'énergie d'échange-corrélation est reliée à ce trou, il faut revenir à la définition de l'énergie d'interaction électrostatique :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_2(r, r')}{|r-r'|} \quad (2.25)$$

Soit en fonction de h_{xc} :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)h_{xc}(r, r')}{|r-r'|} \quad (2.26)$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie de Hartree. Le deuxième terme, qui correspond exactement à l'énergie d'échange-corrélation, peut être vu comme l'interaction de chaque électron avec la distribution de charge de son trou d'échange-corrélation, et prend en compte tous les effets énumérés précédemment. L'intérêt du trou d'échange-corrélation apparaît dès lors évident : mieux on connaîtra ses caractéristiques, et plus les modèles développés ne s'approcheront de la réalité.

L'approche conventionnelle consiste à traiter séparément l'échange et la corrélation. À cet effet, h_{xc} est divisé en deux contributions :

$$h_{xc}(r, r') = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r, r') + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r, r') \quad (2.27)$$

h_x désigne la partie échange, h_c la partie corrélation et les σ_i correspondent aux spins considérés. La raison d'être de cette séparation est purement pratique : le premier terme, r_x , peut être obtenu dans l'approximation de Hartree-Fock.

De plus, de par son origine (l'antisymétrie de Ψ), ce terme est prédominant, et par la définition même de la probabilité conditionnelle $P(r'|r)$, on a :

$$\int dr' h_x(r, r') = -1 \quad (2.28)$$

Ce qui signifie que la correction à la self-interaction est apportée par le trou d'échange. On peut aussi ajouter que la distribution de charge qui lui est associée possède a priori une symétrie relativement basse, puisque sa forme dépend de la densité électronique. Le trou de corrélation h_c possède des caractéristiques différentes. À cause des équations (II.24, II.28), il vérifie nécessairement :

$$\int dr' h_c(r, r') = 0 \quad (2.29)$$

Par conséquent, et contrairement à h_x qui est toujours négatif, h_c va changer de signe lorsqu'on va s'éloigner des électrons. Il va être négatif aux abords des électrons, puisque l'interaction coulombienne présente un caractère répulsif, mais va changer de signe, une ou plusieurs fois, à partir d'une certaine distance, afin d'assurer la nullité de l'intégrale. Il est important de noter que ni le trou d'échange, ni le trou de corrélation n'ont une signification physique. *Seul le trou d'échange-corrélation total correspond à un concept physique [17].*

Dans l'approche de Kohn-Sham, la correction d'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation. Cette opération est accomplie en « connectant » le système d'électrons sans interaction avec le système réel. Dans ce but, l'interaction coulombienne est paramétrée :

$$V_H^\lambda = \int dr \rho(r') \frac{\lambda}{|r-r'|} \quad (2.30)$$

Et on fait varier progressivement le paramètre d'interaction λ de 0 jusqu'à 1. Pour connexion *adiabatique*. On peut ensuite se servir de cette connexion pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_0^1 dE_{xc}^\lambda \\ &= \int_0^1 d\lambda \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^\lambda(r, r')}{|r-r'|} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r-r'|} \quad (2.31)$$

Avec

$$h_{xc}^-(r, r') = \int_0^1 d\lambda h_{xc}^\lambda(r, r') \quad (2.32)$$

Tout ceci nous donne un schéma de principe pour déterminer les termes d'échange-corrélation, puisque la connaissance de h_{xc}^- nous mène directement à l'énergie, puis au potentiel d'échange-corrélation. La détermination ab initio du trou d'échange-corrélation n'est malheureusement possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation doit donc reposer sur un certain nombre d'approximations [9]. En pratique, on pourra se servir de la sommation de l'équation (2.28) pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble a priori beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électron). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe.

2-2.2 Approximation de la densité locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham (KS), qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée est l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Densité Approximation) est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantique variationnels (VQMC, Variationnel Quantum Monte-Carlo) [18]. C'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur

l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.33)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [19,20]. Les valeurs ϵ_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats.

- **Schéma de paramétrisation de la LSDA**

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes ; la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, mais l'énergie de corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo [18] ou dynamique moléculaire. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposés depuis le début des années 70. Les plus anciens sont celles de Dirac [21], Wigner [22], Von Barth et Hedin [23,24], S. H. Voskoet collaborateurs [25]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [14], et de J. P. Perdew et Y. Wang [20]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [18].

On peut faire la description d'un schéma de paramétrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [23, 24], qui ont fourni un des premiers schémas pour l'énergie, où la formulation de l'énergie d'échange est celle pour un gaz de spin polarisé :

$$E_x = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} [\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4}] \quad (2.34)$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. Mais,

cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent.
- Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

2-2.3 Approximation du gradient généralisé

- **La GGA**

La manière la plus « naturelle » d'améliorer la LDA est d'introduire des termes en gradients $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation à fin d'améliorer la vision locale de la densité. Ce type d'expansion donnant ce qu'on appelle la GEA (Gradient Expansion Approximation). Dans ce cas, la LDA peut être considérée comme le premier terme dans le développement de Taylor de l'énergie d'échange et de corrélation en termes de la densité électronique $\rho(r)$. Cette approximation aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. En réalité, la mise en œuvre de cette approximation a abouti à des résultats désastreux, souvent moins bons que la LDA elle-même ! La raison en est que ce développement a fait perdre toute signification physique aux trous d'échange-corrélation : les règles de somme n'étaient plus vérifiées et le trou d'échange pouvait devenir positif [26].

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \int B_{xc}[\rho(r)]|\nabla\rho(r)|^2dr + \dots \quad (2.35)$$

Ces problèmes ont été contournés, d'une part en mettant à zéro tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées approximations de gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations). Ceci a permis d'introduire une correction non locale et donner une combinaison entre les termes locaux et un gradient¹.

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (2.36)$$

Ou encore

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)]d^3r \quad (2.37)$$

Pour la convenance, nous donnons seulement la partie d'échange (qui représente la plus grande partie de l'énergie d'échange et de corrélation) des fonctionnelles. Nous écrivons d'abord la fonction d'énergie d'échange de la GGA sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}F[s(r)]d^3r \quad (2.38)$$

¹L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première).

Où $F(s)$ est le facteur de perfectionnement avec $s = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

Dans le cas de la LDA $F(s) = 1$, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons. Le développement de la GGA a fait introduire le terme du facteur de perfectionnement qui est différent de 1. Perdew et Wang [20] ont exprimé analytiquement le facteur $F(s)$ de la partie d'échange donné comme suite :

$$F^{PW91}(s) = \frac{1+0.19645s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + (0.2743-0.1508e^{-100s^2})s^2}{1+0.19645s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (2.39)$$

Ensuite Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) [27] ont développé une nouvelle forme analytique du facteur $F(s)$ de la partie d'échange plus simplifiée donnée comme suite :

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\vartheta}{\kappa}s^2} \quad (2.40)$$

Avec $\kappa = 0.804$ et $\vartheta = 0.21951$, et plus récemment Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [28] ont proposé une forme du facteur $F(s)$ comme celle donnée par GGA-PBE et sans modifiant la fonction de l'énergie d'échange :

$$F^{WC}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{x}{\kappa}} \quad (2.41)$$

$$\text{Où } \kappa = 0.804, x = \frac{10}{80}s^2 + \left(\vartheta - \frac{10}{80}\right)s^2 e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4), \vartheta = 0.21951$$

et $c = 0.0079325$.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les corrections du terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles au terme d'échange. De plus, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants.

- **L'EVGGA**

La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Voskoon ont montré [29], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixe le second ordre du gradient généralisé avec le terme exact de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite (EVGGA) [29] s'avère meilleure pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

2-2.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

- **Méthode des ondes planes augmentées (APW)**

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustrées sur la figure (2.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquelles les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes φ_1 et φ_s :

$$\begin{cases} \varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} \\ \varphi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\bar{k})r} \end{cases} \quad (2.42)$$

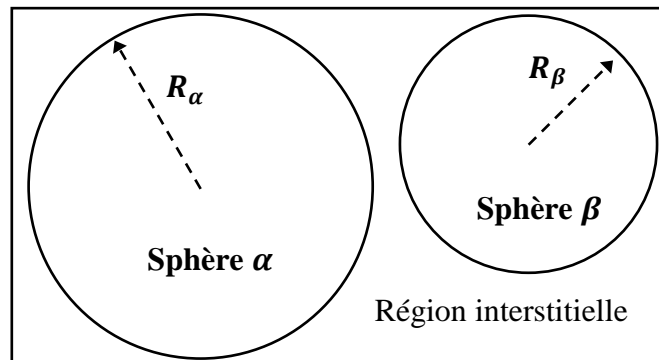


Figure 2.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.43)$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (2.44)$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (2.49) soient continués sur les limites des sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\kappa + g|R_\alpha) \gamma_{lm}^*(\kappa + g) \quad (2.45)$$

Les orbitales $\psi_i(r)$ de **KS** sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde APW $\varphi(r)$. À l'intérieur de la sphère de MT, l'orbitale de **KS** peut être exactement décrite seulement si E dans les fonctions de base de APW est égal à l'énergie propre E_i . Par conséquence, l'ensemble des différentes énergie-dépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Cela mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est exigé en programmation. On doit donc changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $|H - ES|$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes. Cela était le principal inconvénient de l'APW qui fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

- **Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)**

En 1975, Andersen [31] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que les $u_l^\alpha(r', E)$. Doivent

être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché. Il serait utile de récupérer u_{α_l} parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. En effet si on a calculé u_i^{α} pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [31] :

$$u_L(\varepsilon_n^k, r) = u_L(E_i, r) + \left(\varepsilon_n^k - E_i \frac{\partial u_L(r, E)}{\partial E} \right) + \mathcal{O}[(\varepsilon_n^k - E_i)^2] \quad (2.46)$$

$$u_L(\varepsilon_n^k, r) = u_L(E_i, r) + (\varepsilon_n^k - E_i) u_L'(E_i, r) + \mathcal{O}[(\varepsilon_n^k - E_i)^2] \quad (2.47)$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_n^k - E_i)$ et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] \gamma_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (2.48)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I).

La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] \gamma_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (2.49)$$

On constate bien vite que si le paramètre E_i est égal à la valeur ε_n^k nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{lm} u_l(r)]$ et $[B_{lm} \dot{u}_l(r)]$ aux états du coeur est satisfaite uniquement si ces états du coeur ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

- La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées.
- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Ce schéma nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation contrairement à APW.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Références

- [1] D.R H ARTREE. "The wave mechanics of an atom with a Non-Coulomb centre field". Proc.Cambridge philos.Soc. **24**,(1928) 89-110
- [2] J.C. Slater. " A simplification of the Hartree-Fock method". *Phys. Rev.* **81**,(1951) 385-390
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven
- [4] X. Rocquefelte, Université de Nantes, thèse de doctorat (2001).
- [5] P. H OHENBERG, W. KOHN. " Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev.* **136**, (1964) B864-B870
- [6] W. KOHN, I.J. S Ham. " Self-consistent equations including exchange and correlation" effects". *Phys. Rev* **140**,(1965) A1133-A1138
- [7] L.H. T HOMAS. "The calculations of Atomic Fields" Proc. Camb, Phil, Soc **23** (1927) 542.
- [8] E. F. ERMI. " Un Metodo Statistico par la determinaciones diAlcuneproprietadellAtomo". Rend. Accad. Lincei **6**,(1927) 602.
- [9] R.O. J ONES, O.G UNNARSON. " The density functional formalism, its application and prospects", Rev. Mod. Phys. **61**, (1989) 689-746.
- [10] J.C SLATER, J.B.M ANN, T.M.WILSON, J.H.WOOD. " Nonintegral occupation Numbers in transition atoms in crystals". *Phys. Rev.*, **184**,(1969) 672-694.
- [11] D.J. S INGH. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer academic. Publishers, Boston (USA), (1994).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham. " Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects ". *Phys. Rev.* **140**,(1965) 1133-1140.
- [13] L.J. Sham and W. Kohn. " One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas". *Phys. Rev.* **174**, (1966) 561-567.
- [14] J.P P ERDEW, A.Z UNGER. " Self-Interaction correction to density functional approximation for many-electron systems ". *Phys. Rev. B* **45**, (1981) 5048-5079.

-
- [15] A.D. b ECKE. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour". *Phys. Rev. A* **38**,(1988) 3098-3100.
- [16] K.B URKE, J.P. P ERDEW, M. L EVY. " Improving energies by using exact electron densities". *Phys. Rev. A*, **53**,(1996) R2915-R2917.
- [17] M.C. H OLTHAUSEN W.KOCH. A Chemist's guide to density functional theory. Wiley-VCH. Weinheim (Allemagne), (2000).
- [18] D.M. C EPERLEY, B.J. A LDER. " Ground State Of The Electron gas by a stochastic method ". *Phys. Rev. let.*, **45**,(1980) 566-569.
- [19] S.J. VOSKO, L. W ILK, M. N USAIR. "Accurate Spin-Dependent Electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis". *Can. J. Phys.* **58**,(1980) 1200-1211.
- [20] J.P. P ERDEW. Y. WANG." Accurate and simple analytic representation of the electron gaz correlationenergy". *Phys. Rev. B* **45**,(1992) 13244-13249.
- [21] J.C Slater, Quantum Theory of Matter, 2nd edition. McGraw-Hill.(1964).
- [22] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, (1934) 1002.
- [23] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **4**,(1971) 20164.
- [24] U. Von Barth and L. Hedin, *J Phys. C* **5**, (1629).
- [25] S.H. Vosko and L.Wilk, *Phys. Rev. B* **22**, (1980) 3812.
- [26] J.P. P ERDEW. " Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole ". *Phys. Rev. let.* **55**, (1985) 1665-1668.
- [27] J.P. Perdew, K.Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **55**, (1985) 1665-1668.
- [28] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 235116.
- [29] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 13164.
- [30] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 3060.
- [31] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction, (2004).

Détail de calcul et optimisation géométrique

Les résultats présentés ici sont issus des calculs auto-cohérents menés à l'aide du code VASP à base de pseudo-potentiels (PP) en utilisant les PP ultra-doux [1]. Les effets d'échange-corrélation ont été traités en premier lieu dans l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et Zunger [2]. Comme il est d'usage et vu les résultats théoriques sur GaAs et CuBr, l'introduction de l'approximation du gradient généralisé (GGA) a permis de corriger les faiblesses de la LDA dans l'estimation des énergies et des paramètres de maille. La paramétrisation de Perdew et Wang (PW91) [3] a été adoptée pour la GGA et les résultats de la LDA seront omis dans la discussion.

La première étape de notre étude consistée à optimiser le maillage en points k et l'énergie de coupure afin de déterminer les paramètres de maille, les modules de compression ainsi que les énergies de référence qui serviront par la suite. L'énergie totale par atome a été convergée pour 1^{-5} meV à l'aide d'une énergie de coupure de 621.5 eV. Le même degré de convergence du maillage en points k a été atteint en utilisant une grille de Monkhorst-Pack de $11 \times 11 \times 11$.

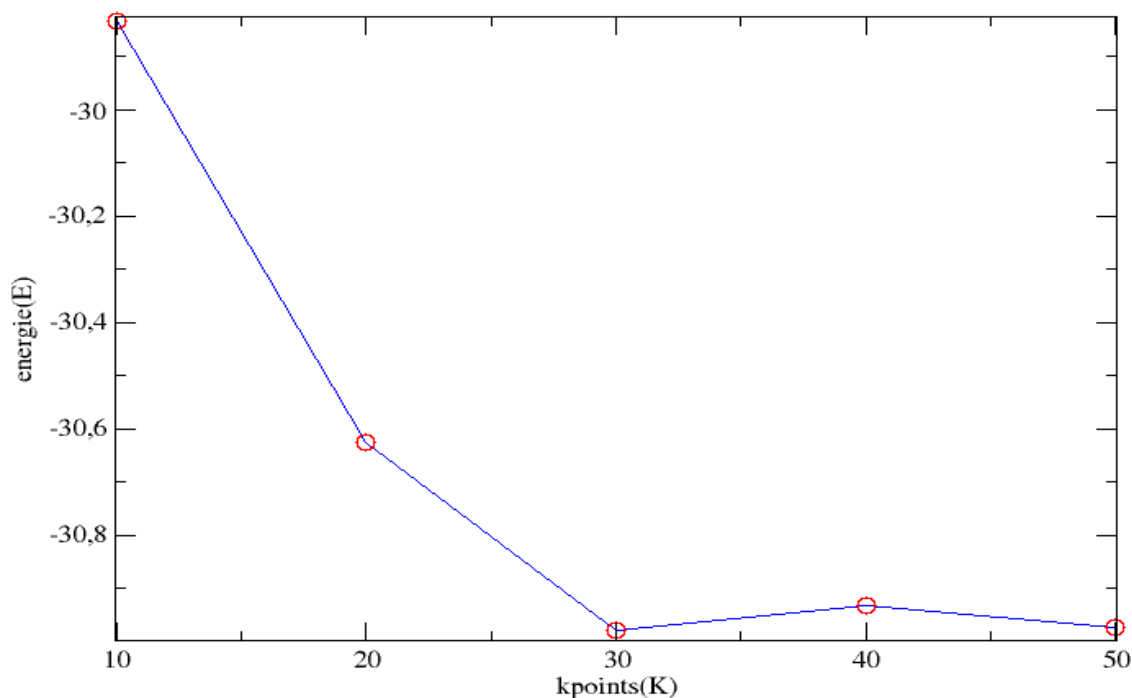


Figure 1.3 : variation de l'énergie en fonction de la grille des points \mathbf{k}

3.1. Structure chlorure de sodium (NaCl)

La structure NaCl, dite aussi structure **chlorure de sodium ou (B1)**, est constituée d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ions de chlorure (Figure 2.3), placés alternativement sur les têtes d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le $Fm-3m$ numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centrée (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [4]:

Cl : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Na : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

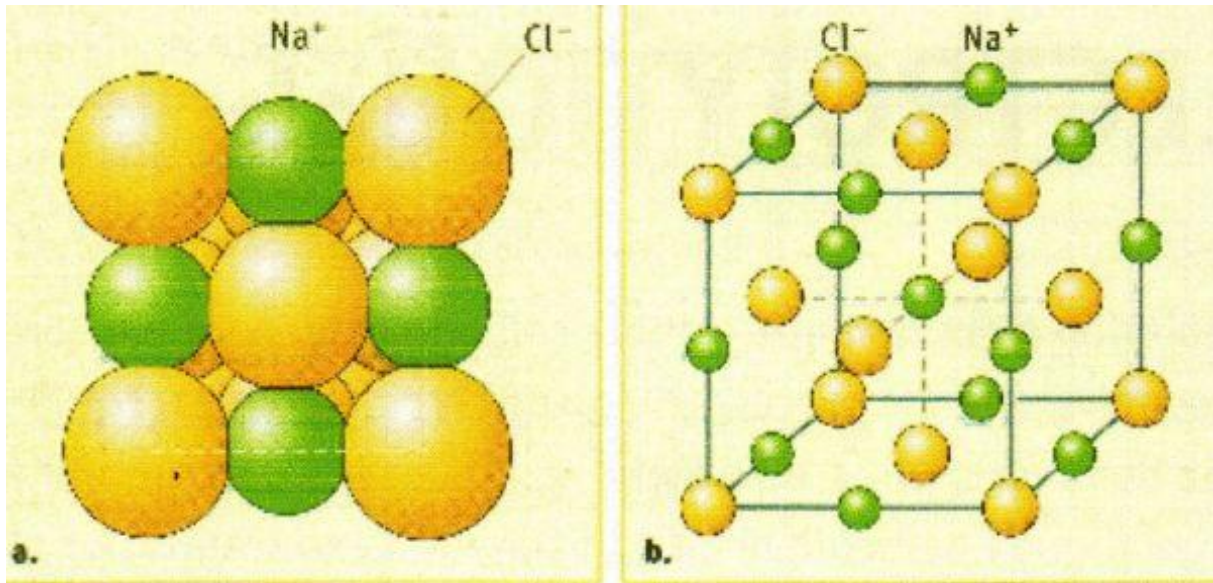


Figure 2.3 : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

3.2. Structure cubique du zinc blende (ZnS)

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (figure 3.3), elle présente la phase B3. Son groupe d'espace est $F-43m$ de numéro 216. Les positions des atomes sont :

Zn : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

S : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

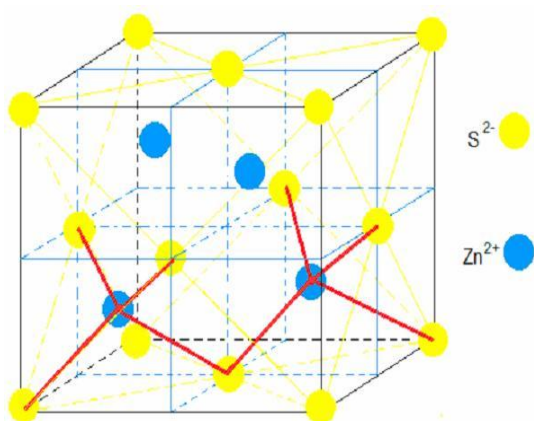


Figure 3.3 : Structure cubique du Zinc-blende ZnS (B3).

3.3. Structures du GaAs et du CuBr

Pour visualiser ces structure, on utilise le logiciel Vesta pour donne une meilleure représentation cristallographique des liaisons atomiques dans leur phase (B1) et (B3), Remarquons que la phase B3 à 4 liaisons or le B1 on a six. Figures (4.3) (5.3)

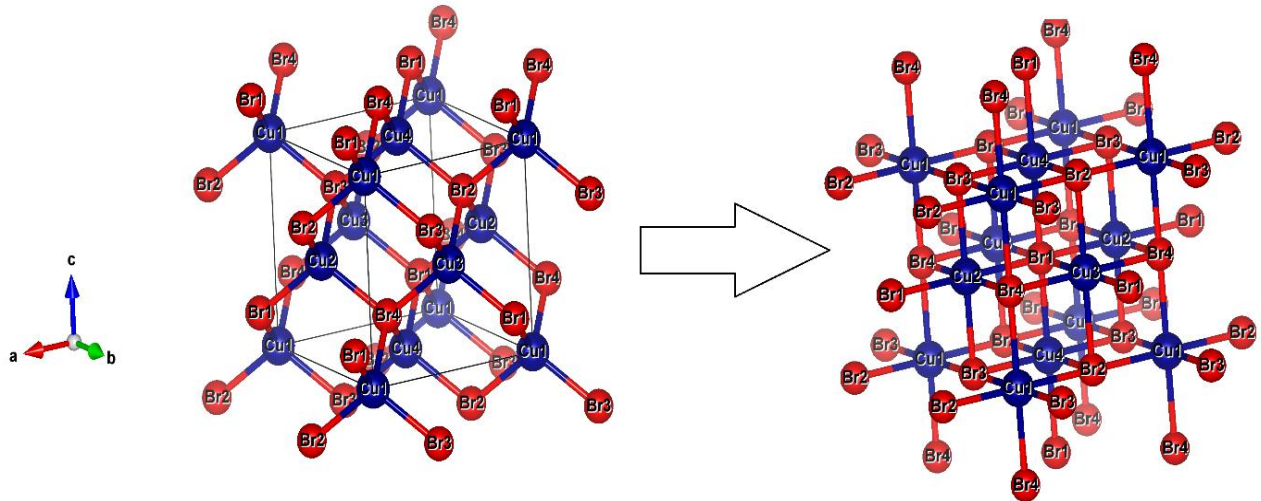


Figure 4.3 : Représentations des structures cristallographiques du CuBr dans ces phases B3 et B1

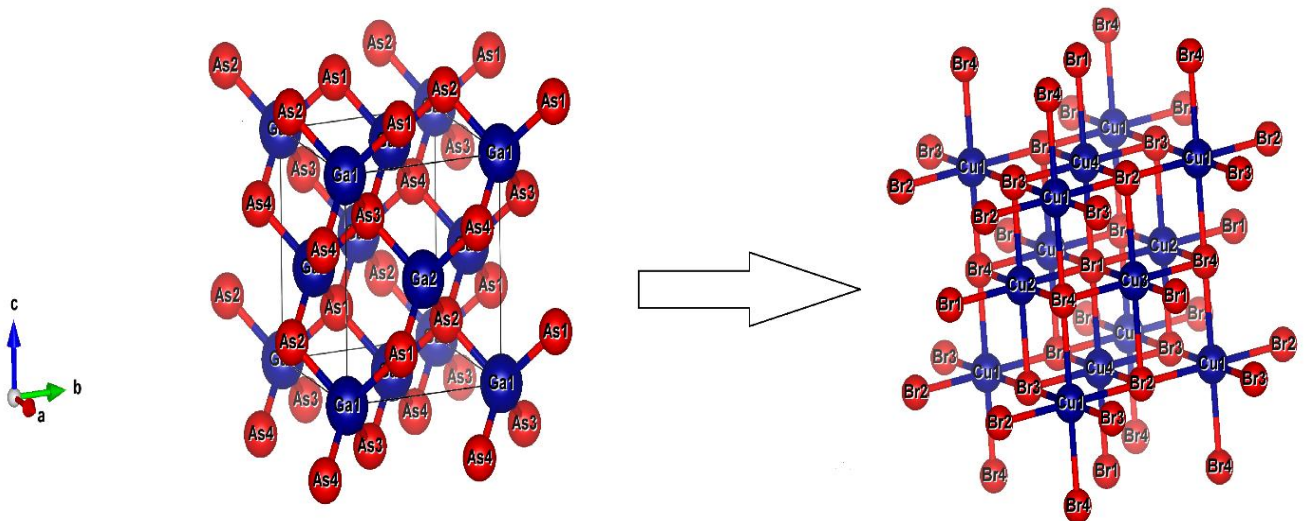


Figure 5.3 : Représentations des structures cristallographiques du GaAs dans ces phases B3 et B1

La détermination de l'énergie totale comme fonction du volume pour chaque composé en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre : le volume V_0 , le paramètre de maille a , le modules de compressibilité B et sa dérivé B' par rapport à la pression. Les données structurales sont ajustés à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{(B'-1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (1.3)$$

Avec :

E : l'énergie totale,

E_0 : l'énergie de l'état fondamental,

B : le module de compression,

B' : la dérivée première du module de compression,

V : le volume de la maille

V_0 : le volume initial de la maille.

Les propriétés structurales calculées pour nos composés binaires à T et P = 0 K sont portées dans les tableaux (1-3) et (2-3), incluant les données expérimentales et les résultats obtenus par les différentes approches numériques y sont également reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

✓ Cas du GaAs

Tableau 1.3 : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés GaAs pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

matériaux	paramètre	nos calculs	Théories	exprt
GaAs zinc blende (B3) F43m (#216)	$a(\text{Å})$	4.73	5,653 ^a , 5.58 ^b , 5.76 ^c , 5.66 ^d , 5.7337 ^e , 5.7173 ^e , 5.7167 ^e , 5.7162 ^e , 5.56 ^f , 5.648 ^g , 5.61 ^j , 5.58 ⁱ , 5.567 ⁱ	5.653 ^h
	$B(\text{GPa})$	60.32	64.08 ^e , 68.29 ^e , 79.75 ^f , 76.03 ^g , 74 ^j , 75.2 ⁱ , 78.1 ⁱ	75.7 ^h
	B'	4.84	6.23 ^e , 5.91 ^e , 3.5 ^e , 3.9 ^f , 4.6 ^j	4 ^h
	E_{coh} (eV/cell)	-3.08.10 ⁻¹		-
GaAs NaCl (B1) Fm-3m(#225)	$a(\text{Å})$	4.51	5.3606 ^e , 5.3434 ^e , 5.28 ^f , 5.31 ^g , 5.31 ^g , 5.23 ⁱ , 5.208 ⁱ	-
	$B(\text{GPa})$	70.94	76.62 ^e , 80.92 ^e , 69.95 ^f , 95.63 ^g , 90.1 ⁱ , 95.1 ⁱ	-
	B'	4.80	4.09 ^e , 4.53 ^e , 4.87 ^f , 4.05 ^g	-
	E_{coh} (eV/cell)	-2.84.10 ⁻¹	-	-

^aRef.[9]; ^bRef.[10]LDA; ^cRef.[10]GGA; ^dRef.[10]HSE; ^eRef.[8](GGa, LDA); ^fRef:[11]; ^gRef:[12]; ^hRef:[13]; ⁱRef.[7]; ^jRef.[14]

✓ Cas du CuBr

Tableau 2.3 : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés CuBr pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

matériaux	paramètre	nos calculs	Théories	exprt
CuBr zinc blende (B3) F43m (#216)	a (Å)	5.72	5.6905 ^a , 5.617 ^b , 5.744 ⁱ (GGA) 5.530 ⁱ (LDA)	5.695 ^c
	B (GPa)	42.83	55.983 ^b , 44 ^g , 34.8 ^h , 43.528 ⁱ (GGA), 66.822 ⁱ (LDA)	36.6 ^c
	B'	5.12	5.489 ^b , 4.528 ^g , 10.35 ^h , 5.1 ⁱ (GGA), 4.567 ⁱ (LDA)	4 ^f
	E_{coh} (eV/cell)	-8.63.10 ⁻¹	-7.097 ⁱ (GGA), -8.667 ⁱ (LDA) -6.792 ^k (GGA), -8.275 ^k (LDA)	-5.8 ⁱ
CuBr NaCl (B1) Fm- 3m(#225)	a (Å)	5.39	5.618 ^b , 5.54 ^d , 5.744 ^e , 5.417 ⁱ (GGA), 5.207 ⁱ (LDA)	5.1701 ^l
	B (GPa)	51.39	61.204 ^b , 63.69 ^d , 46.112 ^e , 51.592 ⁱ (GGA), 78.252 ⁱ (LDA), 86.5 ^d	84 ^f
	B'	5.074	5.366 ^b , 4.977 ⁱ (GGA), 5.188 ⁱ (LDA), 6 ^d	-
	E_{coh} (eV/cell)	-8.10.10 ⁻¹	-6.448 ⁱ (LDA), -8.003 ⁱ (LDA),	-

^aRéf. [8]; ^bRef [11]; ^cRéf. [12]; ^d Ref. [13]; ^e Ref. [7]; ^f Ref. [14]; ^g Ref. [15]; ^h Ref. [16]; ⁱRef. [7]; ^jRef.[17]; ^kRef. [7]; ^lRef.[14]

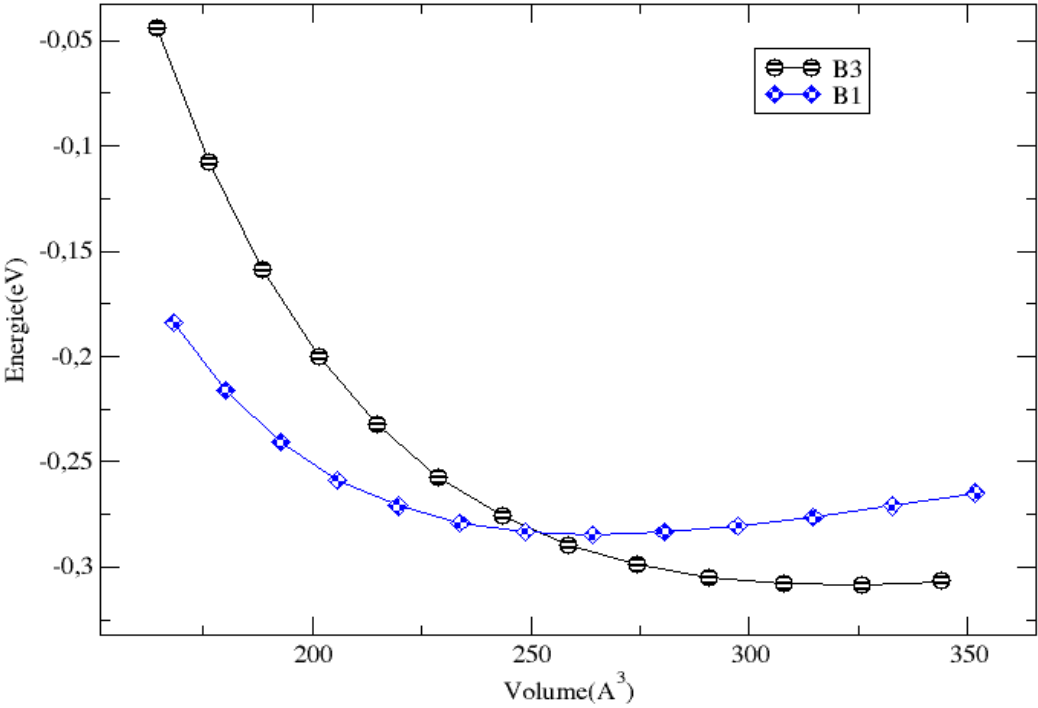


Figure 6.3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans ces phases B3 et B1

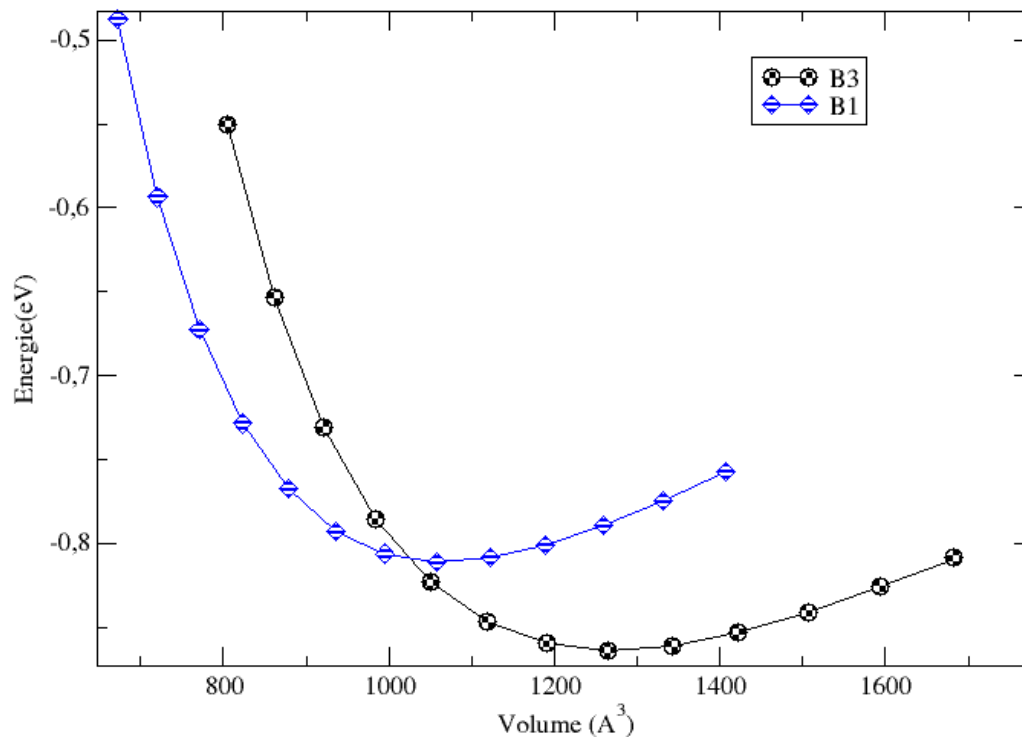


Figure 7.3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume de CuBr dans ces phases B3 et B1

3.4. Transition de phase B3→B1

Nous avons calculé pour chaque structure GaAs et CuBr, sa variation d'enthalpie (H) en fonction de la pression (P) appliquée, et cela afin de déterminer les pressions à chaque transition de phase. Les valeurs de la pression de transition (p_t) de B3 → B1 calculée pour chacun de nos deux composés (GaAs, CuBr) est représenté sur le Tableau (3.3).

La détermination de la stabilité de ces derniers a été estimée à température $T=0K$, et en évaluent la quantité, $H= E + PV$. Du faite de la différence de la nature chimique de nos composés ; les calculs sont effectués à différentes gammes de pressions : de 0-100 GPa pour GaAs, et de 0-70 GPa pour CuBr. Les résultats sont ainsi montrés sur les Figures, (8.3) et (9.3). Lorsque la condition $\Delta H = 0$ est atteinte, la pression de transition est obtenue en faisant l'égalité des enthalpies des deux phases (B3 et B1).

La pression de transition (B3→B1) de CuBr est trouvée égale à 8.8468 GPa, ce qui représente une valeur très proche de celles mesurées expérimentalement, la même concordance est observé avec les autres calculs théoriques.

Tableau 3.3 : Pression de transition entre les deux phases, B3 et B1, pour les composés GaAs, CuBr :

composés	pt (GPa) de(B3→B1)	résultats théoriques en (GPa)	résultats expérimentales en (GPa)
GaAs	14.46	9.61 ^a (LDA), 16.00 ^b (LDA), 11.70 ^c (LDA), 13.00 ^d (LDA), 10.50 ^e (LDA)	(12 ± 1.50) ⁱ ,
CuBr	8.84	8.06 ^h (LDA)	8.5 ^q (LDA), 9.3 ^p LDA

^aRef.[8]; ^bRef.[15]; ^cRef.[16]; ^dRef.[14]; ^eRef.[12]; ^hRef.[7]; ⁱRef.[19]; ^pRef.[14]; ^qRef.[18].

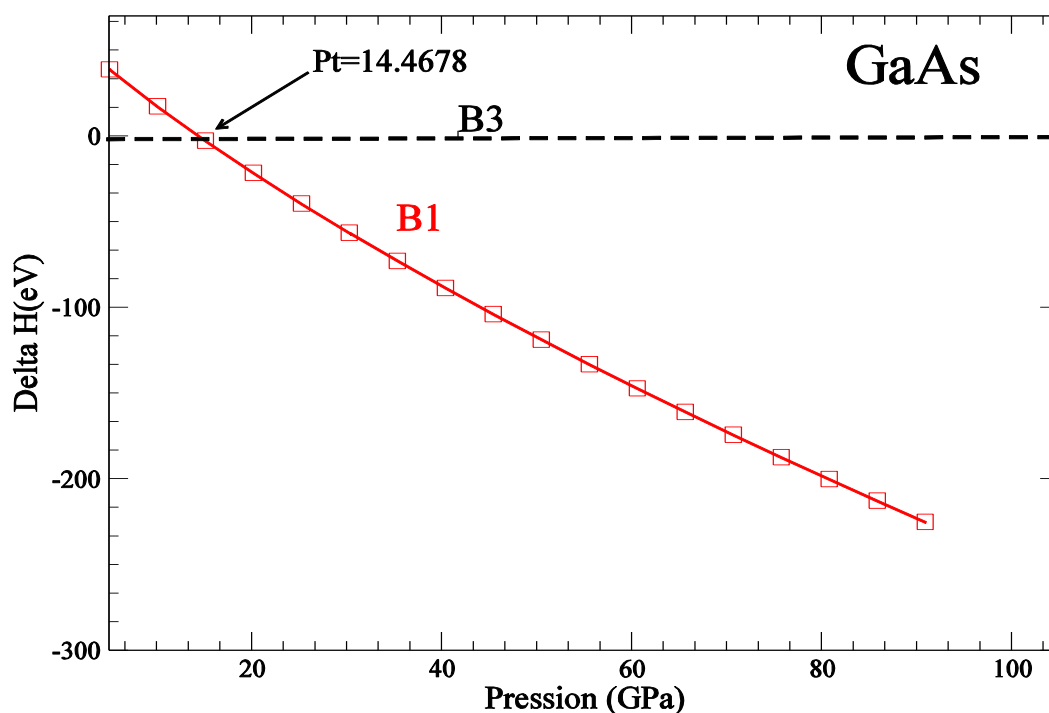


Figure 8.3 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé GaAs dans Les deux phases zinc blende et NaCl

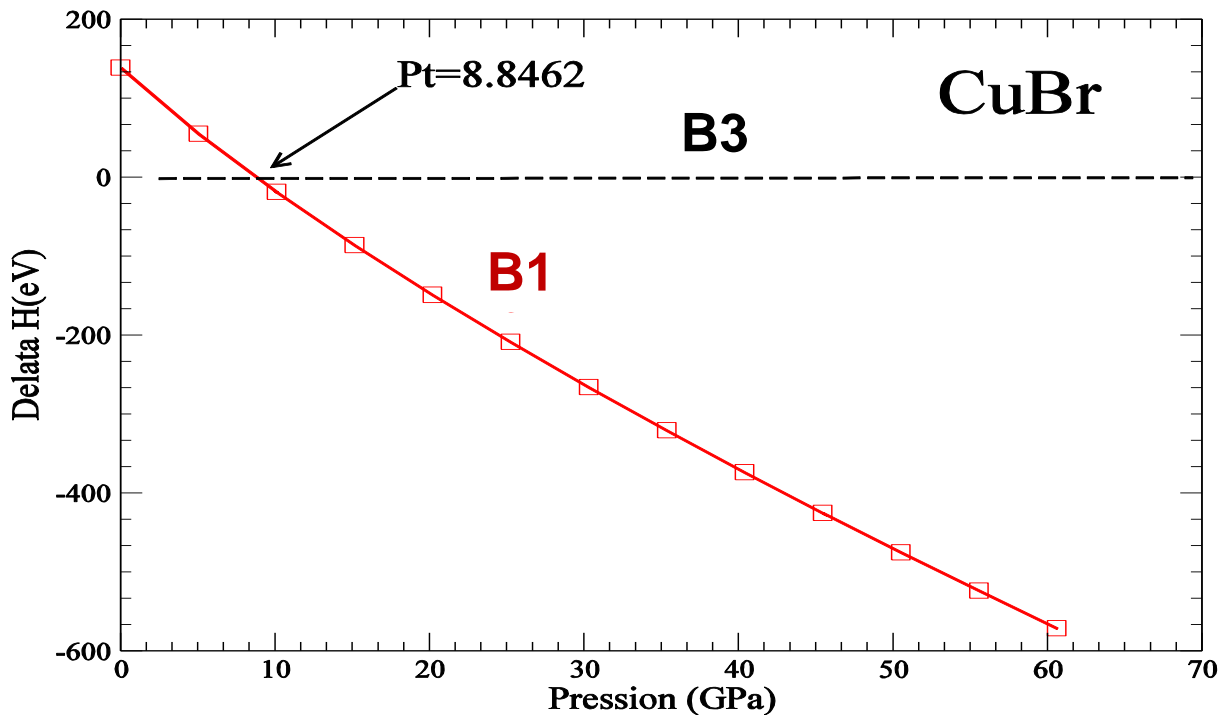


Figure 9.3 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé CuBr dans Les deux phases zinc blende et NaCl

3.5. Structures de bandes des composés (GaAs, CuBr)

La description la plus significative des surfaces d'énergie s'effectue dans l'espace réciproque dite aussi espace des vecteurs d'ondes k [6]. On simplifie généralement cette description en ne considérant que les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Ses variations pour nos deux structures et cela, que ce soit dans la phase zinc blende ou la phase NaCl, représentons sur les figures (10.3) (11.3)

Dans leur phase Zinc-blende, les composés **GaAs**, et CuBr donnent une structure de bande à gap direct située au point $\Gamma(\vec{k} = 0)$. car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde, au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium. Cependant, leur structure NaCl possède plutôt, un gap indirect plutôt fermé.

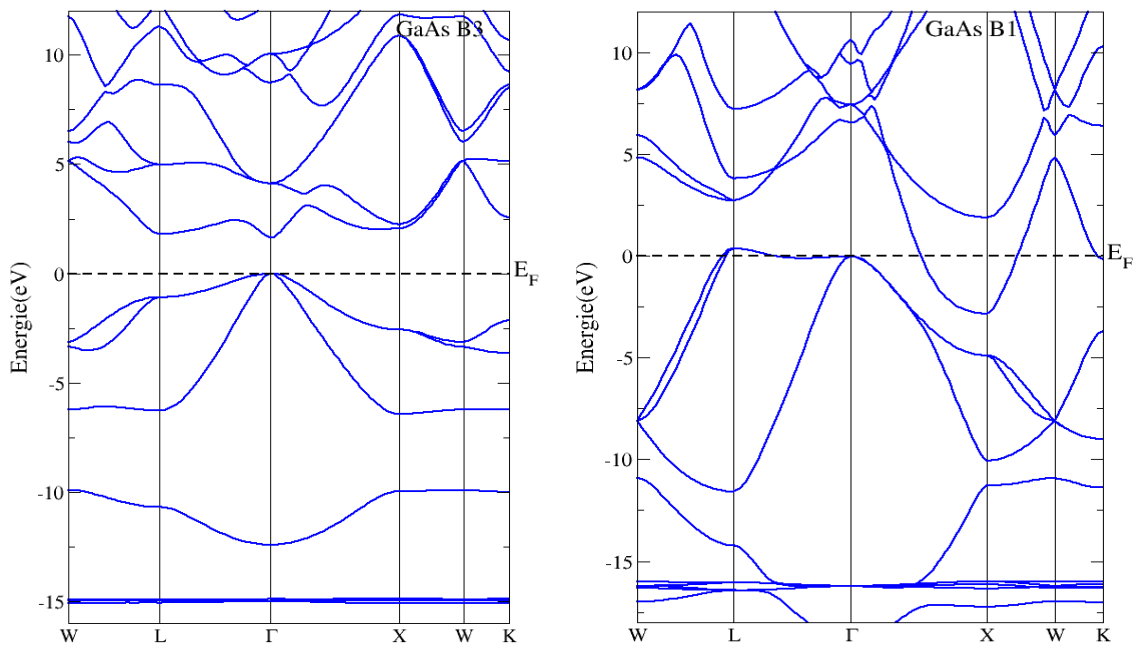


Figure 10.3 : La structure de bandes du composé **GaAs** dans ces phases B3 et B1

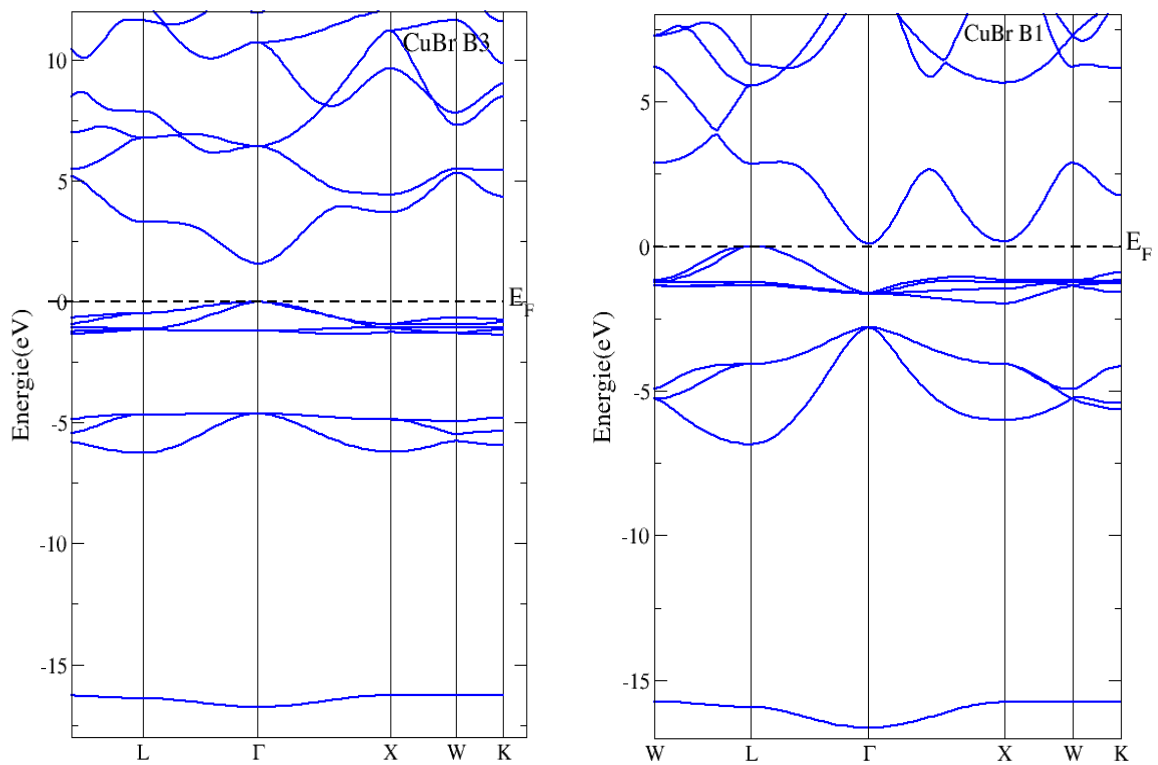


Figure 11.3 : La structure de bandes du composé **CuBr** dans ces phases B3 et B1

3.6. Calcul du chemin de transition B3 → B1 des composés GaAs et CuBr

Pour calculer le chemin de transition de nos composés iso électroniques via une approche martensitique. Nous avons choisi de commencer par l'analyser des structures de nos composés parents. Pour cela, une préparation de tous les paramètres de la simulation est essentielle. Donc ici S_1 présentera la structure cristalline zinc blende (B3) avec $Z_1=4$ et S_2 , la structure cristalline NaCl (B1) avec $Z_1=4$, tous deux optimisées à la pression de transition (p_t). Les symétries de groupes d'espace sont respectivement $G_1= F-43m$ et $G_2= Fm-3m$. Ayant fait ces preuve, nous avons choisi le sous-groupe Imm_2 comme un sous-réseau hypothétique reliant les deux réseaux initiaux de notre transition. En fait, le sous-groupe Imm_2 est plutôt considéré comme un bon choix, du faite que sa barrière d'activation énergétique est inférieure à celle du sous-groupe $R3m$ proposée par Stokes et Hatch [20]. L'état intermédiaire choisit est caractériser par une paire de sous-groupes isomorphes communs (H_1, H_2) tels que $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$ ou $F-43m > Imm_2$ et $Fm-3m > Imm_2$. Les paires de matrices de transformation $(P, p)_1, (P, p)_2$ pour $G_1 \rightarrow H_1$ et $G_2 \rightarrow H_2$, sont donc comme suite $(P, p)_1 = \{-1/2a + 1/2c, 1/2a + 1/2c, b\}$ et $(P, p)_2 = \{1/2a + 1/2b, c, 1/2a - 1/2b\}$. Notant que les nouveaux paramètres du réseau de la structure Imm_2 doit satisfaire la condition $(a, b, c)_{H_1} = (a, b, c)_{G_1} P_1$; $(a, b, c)_{H_2} = (a, b, c)_{G_2} P_2$. Cette condition sur la structure, limite les matrices de transformation qui définissent la déformation du réseau et des déplacements atomiques possibles reliant les deux phases terminales. L'évaluation de la déformation de notre structure de simulation est optimisée pour minimiser l'ampleur des déformations locales sur les atomes.

Par exemple, les deux structures initiale et finale pour le binaire GaAs sont résumées dans les tableaux suivants :

Tableau (4.3): choix de la coordination de G et des splits des positions de Wyckoff des deux structures initiale et finale, cas du binaire GaAs

#	AT	Coordination en G_1	$WP(G_1)$	$WP(H_1)$
$F - 43m > Imm_2$	Ga1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	2a(0,0,z)
	As1	(1/4,1/4,1/4)	4c(1/4,1/4,1/4)	2b(0,1/2,z)

#	AT	Coordination en G_1	$WP(G_2)$	$WP(H_2)$
$F - 3m > Imm_2$	Ga1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	2a(0,0,z)
	As1	(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	2b(0,1/2,z)

Et les paramètres de réseau déformés des deux structures après transformation sont donnés par le tableau suivant :

Tableau (5.3): paramètres de réseau déformés des deux structures après transformations

$$G_1 \rightarrow H_1 \text{ et } G_2 \rightarrow H_2$$

Cellules unitaires ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) dans G1 et G2	Cellules unitaires ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) dans H1 et H2
Dans G1 : 3.974 3.974 3.974 90 90 90	Dans H1 : 2.8100 2.8100 3.974 90 90 90
Dans G2 : 3.684 3.684 3.684 90 90 90	Dans H2 : 2.6050 3.6840 2.6050 90 90 90

Une définition pratique du degré de distorsion en réseau est décrite ici par le paramètre S (Schmahl WW, 1990 Z. Kristall., 191 23-38), considéré comme la déformation spontanée (racine carrée de la somme des valeurs propres au carré du tenseur de déformation) divisée par trois. Le paramètre S doit être inférieur à la tolérance initiale de la déformation. Pour cette transformation $S = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \eta_i^2} = 0.1547$, η étant le tenseur de Lagrange des déformations déjà défini au chapitre 1. La cellule unitaire de la structure intermédiaire est donnée par le tableau (3.12):

Tableau 6.3 : Cellule unitaire des structures intermédiaires S_1 et S_2

Mappages atomiques					
WP		Atome	Coordonnées dans S1	Atome	Coordonnées dans S2
2a	(0,0,z)	Ga1	(0.000000 0.000000,0.000000)	Ga1	(0.000000 0.000000,0.000000)
2b	(0,1/2,z)	As1	(0.000000, 0.500000,0.250000)	As1	(0.000000 0.500000,0.000000)

Ici, l'atome du gallium (Ga) occupe le site 2a(0; 0; z), $z_{Ga} = 0$ dans les deux structures (S_1 et S_2). Tandis que l'atome de l'arsenic (As) occupe le site 2b(0; 1/2; z) avec un $z_{As} = 1/4$ pour la structure B3 et un $z_{As} = 0$ pour celle du B1. Le mécanisme de la transition de phase via la cellule unitaire commune en Imm_2 , peut être ainsi surveillé par la coordonnée z_{As} . Le consensus ici est, que la cellule orthorhombique de la symétrie Imm_2 fournit le mécanisme de transition adéquat pour la transformation B3→B1. Dans cette cellule commune, le nombre d'unités de

formule est de deux (cela veut dire que la multiplicité se double de 2 à 4). À présent, nous avons quatre degrés de liberté : les trois paramètres de réseau (a , b , c) et la coordonnée z de l'un des atomes qui passe de 0.25 (B3) à 0.50 (B1). Par conséquent, z est la coordonnée de transformation naturelle pour ce chemin. Pour déterminer la trajectoire de la transition de phase à la pression p_t , nous commençons avec la structure d'équilibre Imm₂ en (B3) à pression fixe. A chaque étape, nous mettons à jour la valeur de z_{As} de 0.25 à 1 et ont optimise les trois paramètres cellulaires (Volume, c/a , b/a) toute en gardant les coordonnées des autres atomes fixes. Etant donné que le déplacement maximale à une tolérance $\Delta_{tol} = 0.99350$, le pas du z_{As} dans notre simulation est choisi égale à 0.01.

3.7 Détail et algorithme de simulation du chemin de transition

Ayant donné les transformations structurelles nécessaire pour la simulation des chemins de transition, nous présentons dans ce qui suit l'algorithme ainsi que les étapes de calcul :

- Pour calculer le chemin, il faut avant tout optimiser les structures parents à la pression de transition (p_t) ; ensuite, construire les fichiers inputs de la structure à optimiser. Ici nous utilisons le code vasp pour l'optimisation de nos structures. Le fichier POSCAR utilisé comme point de départ est sous la forme suivante :

Comme en voit sur le fichier POSCAR, la position z de l'anion Br est libre (T pour true) de se mouvoir lors de l'optimisation

```

CuBr-Imm2
1.0000000000000000
 4.7678035402388721  0.0000000000000000  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  5.1214002980369058  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  2.7820173180916052
Cu Br
2 2
Selective dynamics
Direct
0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000  F  F  F
0.5000000000000000  0.5000000000000000  0.5000000000000000  F  F  F
0.5000000000000000  0.0000000000000000  0.2500000000000000  F  F  T
0.0000000000000000  0.5000000000000000  0.7500000000000000  F  F  T

```

Ici le Br sera optimisé pour chaque valeur de la position $z(\text{Br})$ de 0.25 à 0.00, comme Template, on a le fichier suivant :

```
CuBr-Imm2
AA
  MAT11  MAT12  MAT13
  MAT21  MAT22  MAT23
  MAT31  MAT32  MAT33
Cu  Br
2  2
Selective dynamics
Direct
X1  Y1  Z1  F  F  F
X2  Y2  Z2  F  F  F
X3  Y3  Z3  F  F  T
X4  Y4  Z4  F  F  T
```

Z3 ou $Z3+0.5 = Z4$ sera changé avec un script *bash* écrit auparavant par mon encadreur comme suite

```
#!/bin/csh
#@ initialdir = .
#@ output     = tarik_vasp.$(Host).$(Cluster).$(Process).out
#@ error      = tarik_vasp.$(Host).$(Cluster).$(Process).err
#@ job_type   = mpich
#@ class      = pmedium
#@ node       = 1
#@ tasks_per_node = 8
#@ queue
cd $LL_WORKDIR
cp POTCAR $SCRATCH/POTCAR
cp KPOINTS $SCRATCH/KPOINTS
cp POSCAR_ini $SCRATCH/POSCAR_ini
cp POSCAR_tem $SCRATCH/POSCAR_tem
cd $SCRATCH
```

```

awk 'BEGIN { RS = "" ; FS = "\n" }\
{printf "%s %s %s %s %s %s %s\n",$2,$3,$4,$5,$10,$11,$12,$13}' POSCAR_ini > parametros
set par=( `cat parametros` )
set aa = `echo "$par[2]*$par[1]" | bc`
set bb = `echo "$par[6]*$par[1]" | bc`
set cc = `echo "$par[10]*$par[1]" | bc`
set xx1 = `echo $par[11]`
set yy1 = `echo $par[12]`
set zz1 = `echo $par[13]`
set xx2 = `echo $par[17]`
set yy2 = `echo $par[18]`
set zz2 = `echo $par[19]`
set xx3 = `echo $par[23]`
set yy3 = `echo $par[24]`
set zz3 = `echo $par[25]`
set xx4 = `echo $par[29]`
set yy4 = `echo $par[30]`
set zz4 = `echo $par[31]`
foreach zz3 (0.00 0.01 0.02 0.03 0.04 0.05 0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11 0.12 0.13 0.14 0.15 0.16 0.17 0.18 0.19 0.20 0.21 0.22 0.23 0.24
0.25)
set scale = `echo " 1.0"`
set mat11 = `echo $aa`
set mat12 = `echo " 0.0"`
set mat13 = `echo " 0.0"`
set mat21 = `echo " 0.0"`
set mat22 = `echo $bb`
set mat23 = `echo " 0.0"`
set mat31 = `echo " 0.0"`
set mat32 = `echo " 0.0"`
set mat33 = `echo $cc`
set zz3 = `echo $zz3`
set zz4 = `echo "$zz3 + 0.5" | bc`
sed -e "s/AA/$scale/g" -e "s/MAT11/$mat11/g" -e "s/MAT12/$mat12/g" -e "s/MAT13/$mat13/g" -e "s/MAT21/$mat21/g" -e
"s/MAT22/$mat22/g" \
-e "s/MAT23/$mat23/g" -e "s/MAT31/$mat31/g" -e "s/MAT32/$mat32/g" -e "s/MAT33/$mat33/g" -e "s/X1/$xx1/g" -e "s/Y1/$yy1/g" \
-e "s/Z1/$zz1/g" -e "s/X2/$xx2/g" -e "s/Y2/$yy2/g" -e "s/Z2/$zz2/g" -e "s/X3/$xx3/g" -e "s/Y3/$yy3/g" -e "s/Z3/$zz3/g" \
-e "s/X4/$xx4/g" -e "s/Y4/$yy4/g" -e "s/Z4/$zz4/g" POSCAR_tem > POSCAR
cp POSCAR $LL_WORKDIR/POSCARini_$zz3

cat >$SCRATCH/INCAR<<!
PREC = Normal
EDIFF = 1e-6
NELMIN = 8
IBRION = 1
POTIM = 0.1
ISIF = 3
NSW = 200
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.05
ISTART = 0
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
EDIFFG = -1e-5
PSTRESS = 100.0
!

# execute the program
/opt/mpich2/1.5.0/bin/mpirun -np 8 /home/amorales/bin/vasp5.3.3

grep "volume of cell" OUTCAR >> volumes
set E=`tail -2 OSZICAR`
set V=`tail -10c volumes`
echo $zz3 $V $E >> $LL_WORKDIR/energies
rm volumes
rm CHG*
rm EIGENVAL
rm PCDAT
rm XDATCAR
rm IBZKPT
rm WAVECAR
mv OSZICAR $LL_WORKDIR/OSZICARfin_$zz3
mv OUTCAR $LL_WORKDIR/OUTCARfin_$zz3

```

```

mv OSZICAR $LL_WORKDIR/OSZICARfin_$$zz3
mv OUTCAR $LL_WORKDIR/OUTCARfin_$$zz3
cp CONTCAR $LL_WORKDIR/POSCARfin_$$zz3
awk 'BEGIN { RS = "" ; FS = "\n" } \
{printf "%s %s %s %s %s %s %s %s\n", $2, $3, $4, $5, $10, $11, $12, $13}' CONTCAR > parametros
set par=( `cat parametros` )
set aa = `echo "$par[2]*$par[1]" | bc`
set bb = `echo "$par[6]*$par[1]" | bc`
set cc = `echo "$par[10]*$par[1]" | bc`
set xx1 = `echo $par[11]`
set yy1 = `echo $par[12]`
set zz1 = `echo $par[13]`
set xx2 = `echo $par[17]`
set yy2 = `echo $par[18]`
set zz2 = `echo $par[19]`
set xx3 = `echo $par[23]`
set yy3 = `echo $par[24]`
set zz3 = `echo $par[25]`
set xx4 = `echo $par[29]`
set yy4 = `echo $par[30]`
set zz4 = `echo $par[31]`
rm CONTCAR
end

```

La séquence de transformation structurelle de la phase B3 à B1 est donc schématisée comme suite :

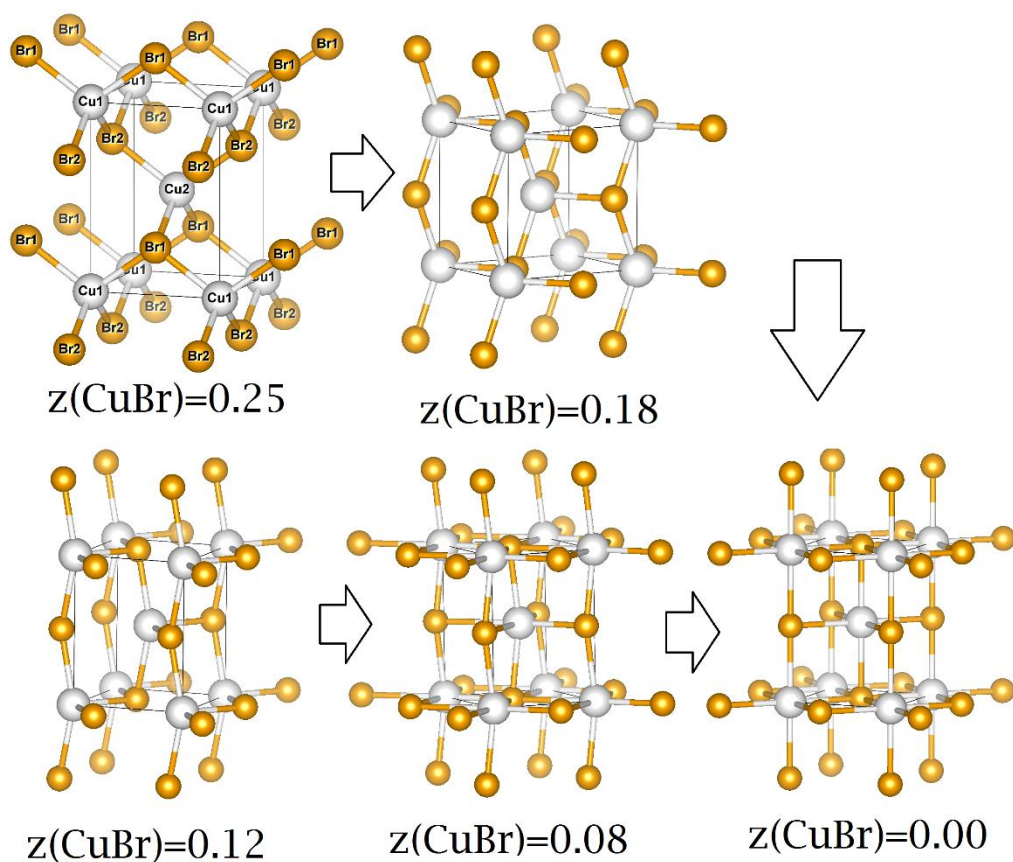


Figure 12.3 : transformation structurelle du CuBr de la phase B3 à B1

Les figures représentant les profils de l'énergie--position atomique du mécanisme de la transition reconstructive B3 → B1 sont données ci-dessous

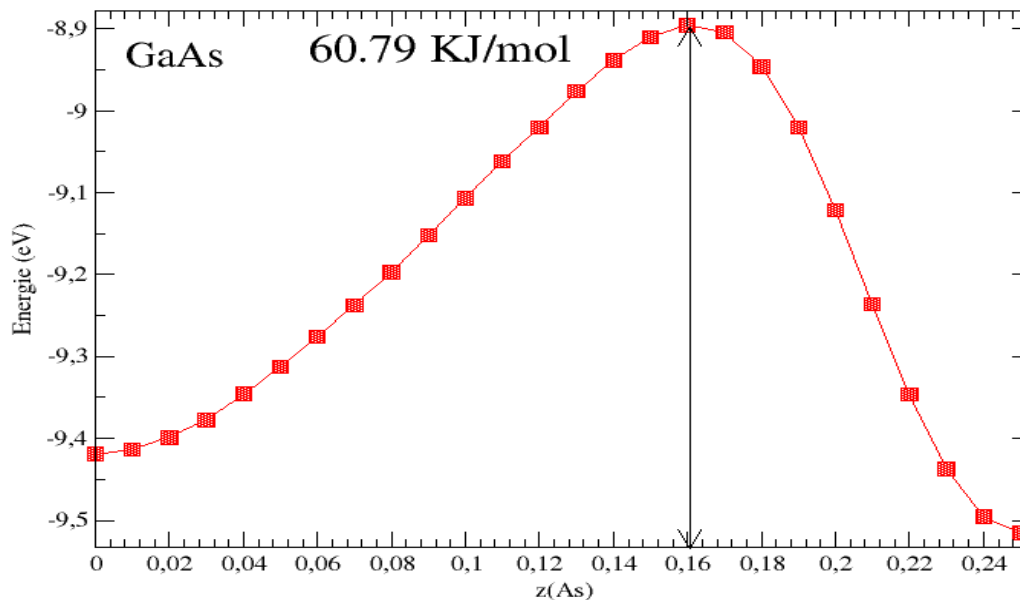


Figure 13.3 : chemin de transition du composé GaAs

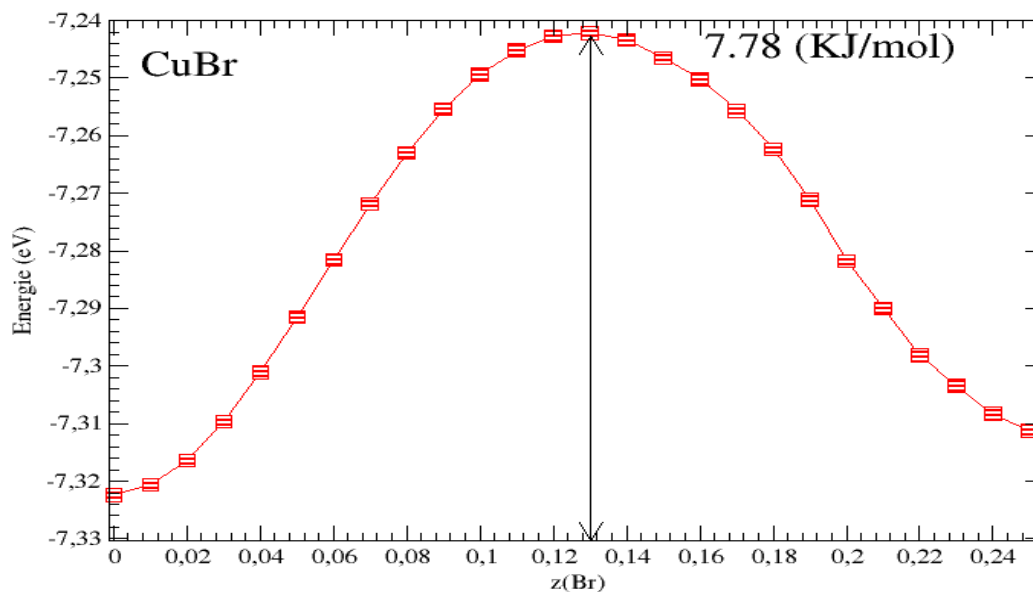


Figure 13.3 : chemin de transition du composé CuBr

Avec l'augmentation du nombre de liaisons de 4 à 6, il y a une division du noyau externe (outer core) des cations dans la phase B1 par rapport à celle de B3. L'émergence de nouvelles liaisons peut être observée autour de $z=0.16$. Le nouveau bassin de la liaison est le résultat du fractionnement du bassin de la liaison axiale. Conduisant à la formation de nouvelles liaisons le long de la liaison équatoriale. (Une nouvelle liaison se forme le long d'une ligne qui relie l'anion avec le cation). Les transitions avec les changements de liaison chimique sont caractérisées par l'apparence de nouvelles fonctionnalités électroniques dans le solide. La métallisation est un exemple typique. Nos barrières d'activations calculées via l'approche martensitique, montrent bien que le composé ionique CuBr a besoin d'une très petite énergie 7.78 (KJ/mol) pour passer de l'état semi-conducteur ionique à l'état métallique (B1) tandis que le GaAs a besoin de 60.79 (KJ/mol).

Référence :

- [1] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.
- [2] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [4] V. A. Fock, 1930, *Z. Phys.*, **61**, pp. 126-148
- [5] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 244
- [6] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671-6687.
- [7] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache. *Physica B* **381** (2006) 179–186.
- [8] P. Carrier, Su-Huai Wei, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO 80401, USA (2004)
- [9] C. Hajlaoui, Thèse de doctorat, Université européenne, Bretagne, (2014).
- [10] M. Boukhtouta, Thèse de doctorat, Université Annaba, Algérie, (2016).
- [11] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev. B* **50** (1994). 5868
- [12] F. Badi, S. Louhibi, M.R. Aced, N. Mehnane, N. Sekkal, *Physica E* **41** (2008). 45
- [13] G. Lee, M. H. Lee, and J. Ihm, *Phys. Rev. B* **52**(1995) 1459
- [14] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by K.-H. Hellwege
- [15] V.M. Nield, R.L. McGreevy, D.A. Keen, W. Hayes, *Physica B* **202** (1994) 159
- [16] J. Chem. Ed. reprint, "The Computer as a Materials Science Benchmark. **75** (1998) 297
- [17] S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B* **24** (1981). 3073
- [18] A.L. Edwards, H.G. Drickamer, *Phys. Rev.* **122** (1961) 1149.
- [19] R. A. Mayanovic, R. J. Sladek, U. Debska, *Phys Rev B*, **38** (1988) 1311
- [20] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Phys. Rev. B* **65**(2002) 144114

Conclusion

Pour pouvoir calculer la cinétique d'une transformation solide-solide le long de deux transitions de phases pour deux binaires : CuBr et GaAs. Nous utilisons dans ce mémoire, un modèle phénoménologique à base de mécanique quantique. Ce modèle, utilise l'approximation martensitique qui conçoit un système comme constitué d'un assemblage périodique d'atomes qui ne perd pas la symétrie translationnelle. Une unité cellulaire est choisie pour décrire cette transformation avec l'exigence d'appartenance simultanément à un sous-groupe commun des structures initiale et finale. Dans cette perspective, l'ensemble du processus est modélisé d'une manière très similaire à un produit d'une réaction chimique. La phase intermédiaire (Imm2) que nous avons choisie se suffit d'utiliser une seule coordonnée de transformation. Cet Imm2 simule des réactions chimiques, avec un profil énergétique associé (barrière d'activation).

Le mémoire commence par une étude *ab initio* conventionnelle des deux binaires, le premier ionique (CuBr) et le deuxième plutôt covalent (GaAs). De ce fait, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des deux structures. Les optimisations structurelles ainsi que les structures de bandes électroniques sont obtenues en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW). Le calcul des pressions de transition a été effectué en calculant la différence de l'énergie de Gibbs pour la séquence polymorphique : zinc blende \rightarrow NaCl. Le résultat montre un bon accord avec les data expérimentales. Le chemin de transition étant simulé par l'espace de groupe Imm2, il donna une courbe lisse et symétrique. Les barrières d'activations calculées sont en accord avec les résultats théoriques existants dans la littérature. Le paramètre de tolérance de la déformation étant minimale ; la transition de phase des deux binaires donne une énergie d'activation minimale. Nos barrières d'activations calculées via l'approche martensitique, montrent bien que le composé ionique CuBr à besoin d'une très petite énergie pour passer de l'état semi-conducteur à l'état métallique (B1). Tandis que, le composé GaAs quant à lui, requière dix fois plus d'énergie pour cette transition.

Comme perspective, il serait intéressant d'élaborer une courbe d'hystérésis à partir de nos courbes du chemin de transition. On peut le faire, si on calcul se chemin le long de plusieurs pressions. De cette manière, on pourra prendre en compte l'effet de la température en utilisant un simple modèle de Debye, qui pourra estimer l'énergie vibratoire à chaque pression et le comparant avec sa hauteur de barrière correspondante. Comme cela, on pourra remplacer le calcul de la différence de l'énergie de Gibbs élaboré à température zéro, par un calcul capable d'estimer une pression de transition à température non nulle.

Résumé

A l'aide d'un calcul *ab initio*, nous avons montré dans ce travail qu'on peut simuler le mécanisme de la transition de phase reconstructive $B3 \rightarrow B1$ engendrée par l'application d'une pression hydrostatique dans deux binaires. L'outil utilisé est un état intermédiaire de forme orthorhombique, Imm2. Cet état est lié aux phases parents par la relation de symétrie structurelle groupe –sous-groupe. Le choix de ce sous-groupe n'est pas né d'un hasard mais par le biais d'un calcul de contraintes locales le long du chemin de la transformation. La phase intermédiaire Imm2 est facilement simulée par la seule coordonnée du cation du binaire à la position z . Le chemin de transition engendre une diminution dans le volume due au changement des deux rapports structurales c/a et b/a . Le paramètre de tolérance de la déformation étant minime ; la transition de phase les deux binaires à besoins d'une énergie d'activation minimale. La courbe du chemin de transition donna une forme lisse et bien symétrique. Nos barrières d'activations calculées via l'approche martensitique, montrent bien que le composé ionique CuBr à besoin d'une très petite énergie pour passer de l'état semi-conducteur à l'état métallique (B1). Tandis que, le composé GaAs quant à lui, requière dix fois plus d'énergie pour cette transition.

Abstract

Using an *ab initio* calculation, we show in this work that we can easily simulate the reconstructive phase transition mechanism $B3 \rightarrow B1$ generated by the application of a hydrostatic pressure to binary compounds. We use an intermediate state (Imm2) with orthorhombic form. We have relied the parent phases by means of a group-subgroup relationship. The choice of sub-group is not born by chance but through the computation of local constraints along the transformation path. The intermediate phase Imm2 has been simulated in the binary by a sol coordinate at the z position of the cation. The transition path generates a decrease in the volume due to the change of the two structural ratios c/a and b/a . The tolerance parameter of the deformation being minimal; the phase transition of both binaries compounds need a minimum activation energy. The curve of the transition path gave a smooth and well symmetrical shape. Our activation barriers, calculated using the martensitic approach, show that the ionic CuBr needs a very small energy to undergoes from the semiconductor state to the metallic state (B1). Whereas, the GaAs compound, requires 10 times more energy to undergoes this transition.

الملخص

باستخدام طريقة *ab-initio* يمكننا محاكاة آلية انتقال المرحلة الترميمية $B3 \rightarrow B1$ تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي في ثنائيين. الاداة المستخدمة هي حالة وسيطة من الشكل Imm2. ترتبط هذه الحالة بالمرحلة الأساسية عن طريق علاقات مجموعة التناظر الهيكل أي المجموعة الفرعية. تربط هذه الحالة بالمرحلة الابتدائية بالعلاقة التناظر البنوي الهيكلية مجموعة –مجموعة فرعية. اختيار المجموعة الفرعية لم يكن عشوائي ولكن من خلال حساب القوى المحلية على طول مسار التحول. المرحلة الوسيطة من النمط Imm2 تتم محاكاتها بسهولة من خلال التنسيق الوحيد للشاردة السالبة للثنائي في الموضع Z . مسار الانتقال يولد انخفاضا في الحجم بسبب تغيير النسبة البنوية (c/a , b/a). معامل الخطأ للتشوه هو الحد الأدنى. مرحلة الانتقال للثنائيين تحتاج الى حد أدنى من طاقة التنشيط. منحنى مسار الانتقال اعطى شكلا سلسا ومتجانس. مراحل التنشيط لدينا محسوبة من خلال تقريب martensitique تبين ان المركب الايوني CuBr يحتاج الى طاقة صغيرة جدا للانتقال من حالة semi-conducteur الى الحالة المعدنية (B1). في حين ان المركب GaAs في الوقت نفسه يتطلب طاقة اكبر بعشر مرات لهذا الانتقال.