REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la matière

Département de Physique



THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat troisième cycle

Présentée par : Achraf BENMECHRI

Thème :

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES DIAGRAMMES DE PHASES D'ALLIAGES METALLIQUES BINAIRES PAR COMBINAISON DES CALCULS AB-INITIO AVEC LA METHODE CALPHAD

Domaine	: Science de la matière
Filière	: Physique
Spécialité	: Physique des Matériaux
Intitulé de la Formation	: Physique des matériaux métalliques et semiconducteurs

Soutenue le / 2017.

<u>Devant le jury :</u>

Président :	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Pr.	U. Batna 1
Rapporteur :	Yassine DJABALLAH	Pr.	U. Batna 1
Examinateurs :	Eldjemai BELBACHA	Pr.	U. Batna 1
	Fouzia BOUHARKAT	Pr.	U. Batna 1
	Zoulikha CHARIFI	Pr.	U. Msila
	Djelal CHERAD	MC-A	U. Setif 1

بسم الله و الصلاة و السلام على رسول الله و لا حول ولا قوة إلا بالله

Remerciements :

Je remercie Monsieur **DJABALLAH Yassine**, Professeur à l'université de Batna pour ses soins attentifs et affectueux, ses recommandations judicieuses, ses conseils prodigués, sa bienveillance à mon égard. Je rends aussi hommage au temps qu'il m'a consacré. Je lui demande d'accepter avec sincérité mes respectueux dévouements pour sa gratitude et son aide et lui assure mes sentiments distingués.

Ma profonde gratitude s'adresse à Monsieur **BELGACEM-BOUZIDA Aissa**, Professeur à l'université de Batna, pour ses conseils et son soutien durant les trois dernières années. Il mérite réellement ma confiance et ma considération. Les mots sont peu de choses et je voudrais surtout le remercier de vive voix.

Que Monsieur **Eldjemai BELBACHA**, Professeur à l'université de Batna, trouve ici les expressions les plus significatives de ma profonde reconnaissance. Je le remercie profondément pour les efforts appréciables qu'il n'a cessé de me fournir. Je le remercie aussi pour son affection paternelle.

Que Mme **BOUHARKAT Fouzia**, Professeur à l'université de Batna, trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance, de bien vouloir faire partie de la commission d'examen. Je lui présente aussi mes vifs remerciements pour sa serviabilité et sa disponibilité, pour sa patience et sa gentillesse.

J'exprime également toute ma gratitude à Madame **Zoulikha CHARIFI**, Professeur à l'université de M'sila, et à Monsieur **Djelal CHERAD**, Maitre de conférence A à l'université de Sétif 1 pour avoir accepté la tâche d'examinateurs de cette thèse.

Que Monsieur **BOUDERBA Hichem**, Maître de conférences à l'université de Ghardaia, trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance, de bien vouloir m'aider dans les calculs. Je lui présente aussi

mes vifs remerciements pour sa serviabilité et sa disponibilité, pour sa patience et sa gentillesse.

J'adresse aussi un grand remerciement à Monsieur **RIGHI Haroun** qui m'a beaucoup aidé, qui n'a jamais hésité un seul instant à m'épauler malgré ses préoccupations. Ses conseils m'ont été d'une très grande utilité. Je dois saluer Monsieur **RIGHI Haroun** pour tout le savoir qu'il m'a octroyé.

Table des matières :

Introduction générale	1
Première partie : Etude ab-initio à température et pression nulles	10
Chapitre I : Structure électronique dans le cadre de la DFT et la méthode P	AW
I.1 L'équation à plusieurs corps	12
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	14
I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité	17
I.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
I.3.2. Les équations de Kohn-Sham	21
I.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	26
I.4. Approximations des pseudopotentiels	27
I.4.1. Notions fondamentales	27
I.4.2. Description de la méthode PAW	29
Chapitre II : Etudes des composés reportés dans les systèmes Au-Rb et Au-S	sc
II.1. Génération des données atomiques	37
II.1.1. Introduction	37
II.1.2. Détails du calcul	37
II.2. Le système Au-Rb	38
II.2.1. Introduction	38
II.2.2. Méthodologie de Calcul	39
II.2.2.1. Calculs ab-initio	39
II.2.2.2. Calculs des coefficients de rigidité Cij	40
II.2.3. Composés reportés dans le diagramme de phases	44
II.2.4. Composés suspectés	46
II.2.4.1. Composition Au ₇ Rb ₃	46
II.2.4.2. Composition Au ₃ Rb ₂	46
II.2.4.3. Composition AuRb ₂	47
II.2.5. Conclusion	50
II.3. Le système Au-Sc	51
II.3.1. Introduction	51
II.3.2. Composés reportés dans le diagramme de phases	51

II.3.3. Résultats des composés reportés dans le diagramme de phases	52
II.3.4. Conclusion	54
Deuxième partie : Elaboration des diagrammes de phases par la	méthode
CALPHAD	
Chapitre I : Généralités sur les digrammes de phases	
I.1. Notions générales	59
I.2. Systèmes à un constituant	65
I.3. Equilibre de phases dans les systèmes binaires	69
Chapitre II : Modélisation Calphad	
II.1. Introduction	88
II.2. Modèles thermodynamiques	89
II.2.1. Eléments purs	89
II.2.2. Composés intermétalliques	89
II.2.3. Liquide	90
II.3. Méthodologie d'optimisation	91
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Le système Au-Rb	95
III.1.1. La première restitution	95
III.1.2. La deuxième restitution	97
III.1.3. La troisième restitution	99
III.1.4. Discussion	101
III.2. Le système Au-Sc	102
Conclusion générale	105

Introduction générale

Modélisation numérique et calculs ab-initio

L'outil numérique est devenu un levier déterminant de progrès, irremplaçable pour mesurer et analyser les masses de données empiriques, pour résoudre les équations fondamentales qui décrivent les systèmes, pour établir et simuler des modèles. Cette importance croissante des approches numériques concerne toutes les disciplines scientifiques.

Les investigations scientifiques, dans la science des matériaux ou dans beaucoup de domaines, sont menées suivant les deux axes classiques : recherche théorique et recherche expérimentale. Depuis l'apparition des ordinateurs et la puissance de calcul qu'ils offrent, un troisième axe a vu le jour : c'est la modélisation numérique.

En se basant sur des modèles mathématiques, la modélisation numérique peut décrire un système réel. La fin de cette méthode est la reproduction des propriétés étudiées dans les limites de la précision souhaitée, ce qui équivaut une validation du modèle utilisé. Dans ce cas-là, le modèle peut nous prédire et fournir des informations qui peuvent ne pas être accessibles ni par l'expérience ni par la théorie. Cette prédiction ouvre le chemin vers d'autres investigations expérimentales et théoriques qui influenceront à leur tour la modélisation numérique. Il apparaît clairement qu'il y'a une complémentarité entre les trois axes de recherche.

Tout modèle numérique est évalué en le voyant de deux angles différents : (i) la qualité de ses résultats, c'est-à-dire la précision qu'il peut atteindre. (ii) le coût de ses résultats, c'est-à-dire les ressources de calculs qu'il faut utiliser pour obtenir ces résultats. À l'état solide, les propriétés macroscopiques sont intimement liées aux interactions à l'échelle atomique. Plus précisément, aux comportements des électrons de valence dont la nature ondulatoire est caractérisée par des longueurs d'ondes de l'ordre des distances interatomiques ce qui impose un traitement purement quantique. Dans ce cas, les limites de la modélisation sont vite déterminées.

Pour obtenir la structure électronique d'un système de noyaux atomiques avec leurs électrons, on doit passer par la solution de l'équation de Schrödinger. Hélas, la solution analytique exacte n'est connue que pour l'atome d'hydrogène avec un seul électron. C'est ce qu'on appelle le problème à *n*-corps (many body problem) où la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, $\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n, t)$ est fonction de 3n

variables qui représentent les coordonnées de chaque électron plus la variable du temps; et même une solution numérique devient très vite impossible. En effet, si on considère une fonction d'onde d'un seul électron, qui est définie sur tout l'espace, on aurait besoin, pour une description numérique, d'une discrétisation qui nécessite *m* points, pour deux électrons la même discrétisation nécessite m^2 points et pour *n* électrons m^n points, un chiffre qui devient rapidement astronomique. Il est évident que cette difficulté est due au fait que la grandeur fondamentale dans l'équation de Schrödinger est la fonction d'onde; cette difficulté est, en grande partie, évitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, qui est une reformulation de la mécanique quantique, où il est montré que la densité électronique de l'état fondamental est une grandeur tout aussi fondamentale que la fonction d'onde et dont la détermination permet, en principe, de déterminer toutes les propriétés du système étudié. On a, donc, plus besoin de trouver la fonction d'onde à n-corps, et le problème est remplacé par celui de trouver la densité électronique de l'état fondamental qui représente un champ scalaire qu'on peut discrétiser en fonction de quatre variables uniquement : x, y, z et t; ce qui est un avantage évident du point de vu numérique. C'est cette grande simplification du problème à n-corps qui a fait que, de nos jours, il est possible de faire des calculs de grande qualité en partant uniquement du nombre atomique des atomes d'un système ; c'est ce qu'on appelle un calcul ab-initio.

Calculs ab-initio et digrammes de phases

Un des plus grands défis affrontant les calculs dans la science des matériaux est la capacité à concevoir un nouveau matériau, l'optimisation de sa composition et le traiter sur des étapes dans l'ordre d'obtenir les propriétés requises pour des technologies spécifiques. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'avoir une compréhension approfondie de la façon dont les caractéristiques atomiques influencent le comportement macroscopique. En particulier, il faut comprendre comment les propriétés de l'alliage peuvent changer avec la composition, la température et la pression. L'approche « Thermodynamic Computationnel » connue sous le nom de la méthodologie CALPHAD a été très réussie dans l'étude de ces effets sur les propriétés des alliages et à calculer les équilibres de phases pour les différents alliages. Ces méthodes reposent sur des bases de données d'énergies libres, obtenues à partir d'une optimisation impliquant

aussi les données thermodynamiques expérimentales combinées avec les diagrammes de phases observés. Une fois la base de données construite, les programmes de thermodynamique computationnelle effectuent une minimisation de la fonction de l'énergie libre dont l'intérêt est de prédire les équilibres de phases. Cependant ces méthodes ne peuvent pas prédire l'existence de phases qui ne sont pas déjà présentes dans la base de données [1].

La théorie ab-initio de la structure électronique de «vrais matériaux » vise à comprendre les propriétés des matériaux à partir d'un point de vue 'mécanique quantique', tout en conservant la complexité et la spécificité des matériaux réels, sans perdre de vue les lois fondamentales de la physique. Ces méthodes peuvent produire des propriétés telles que les énergies sans avoir recours à des données expérimentales.

En outre, la mécanique statistique peut utiliser ces informations comme entrée pour mener une investigation du problème de la stabilité de phases en fonction de la composition, de la température et la pression. En plus, ces méthodes semblent offrir un moyen de prédiction des données concernant la thermodynamique des phases bien adapté à soutenir les bases de données thermodynamiques expérimentales.

Durant les dernières décennies, des avancées théoriques et algorithmiques importantes en théorie de la matière condensée et des calculs ab-initio ont abouti au développement des approches qui ont permis, en profitant de la croissance rapide la puissance de calcul, de résoudre les problèmes d'importance pratique.

En conséquence, la modélisation ab-initio commence à combler le vide entre la recherche fondamentale et le génie des matériaux. Les calculs ab-initio qui sont basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger, et qui sont capables de décrire les liaisons entre les atomes en utilisant uniquement le numéro atomique des constituants comme entrée, ces calculs se trouvent face au défi de trouver la solution, même pour les problèmes complexes qui se produisent dans divers diagrammes de phases et d'aboutir, en même temps, à la précision élevée nécessaire pour calculer les équilibres de phases.

Les calculs ab-initio peuvent être combinés avec la méthodologie Calphad pour former une méthode de calcul hybride ab-initio/thermodynamique computationnelle. Dans Ces dernières années, les informations extraites, à partir de méthodes ab-initio, sur la stabilité du réseau pour les éléments purs et sur les énergies de formation des composés ont été utilisés pour compléter ou pour modifier les bases de données thermodynamiques existantes. Cette approche est particulièrement utile quand il y a peu ou pas d'informations sur les phases qui prennent partie dans les systèmes étudiés, et ces informations sont physiquement raisonnables [1].

Système Au-Rb

La détermination expérimentale d'un diagramme de phases n'est pas une tâche facile. C'est généralement un long processus demandant du temps et nécessitant des moyens expérimentaux assez conséquents. Dans ce processus, des difficultés multiples peuvent surgir à l'expérimentateur comme les problèmes de caractérisation ou de réactivité des différentes phases. Un exemple de ces difficultés est celui du système qui nous intéresse: le binaire Au-Rb. En effet, le rubidium, comme les autres métaux alcalins, est très réactif et sa manipulation est très délicate [2]. Une atmosphère inerte est alors nécessaire pour éviter toutes perturbations amenant à de faux résultats. Une des répercussions de ces difficultés est l'incertitude qui entoure le diagramme de phases du système Au-Rb.

Des études expérimentales concernant le système Au-Rb ont été réalisées par Kienast et al. [3]. Trois composés intermétalliques ont été signalés: le Au₄Rb caractérisé par fusion congruente et les composés Au₂Rb et AuRb qui sont formés par réaction péritectique (Figure 1). Quelques années plus tard, Raub et Compton [4], par diffraction des rayons X, ont démontré que la formule correcte du premier composé est Au₅Rb au lieu de Au₄Rb.

En 1993, Zachwieja [5,6] a obtenu les composés AuRb et Au₅Rb par la réaction d'azides de métaux alcalins avec de la poudre d'or et il détermine leurs structures (cP2 et hP6, respectivement). Aucune structure n'a été signalée pour le composé Au₂Rb. Zachwieja [7,8] refait la réaction pour obtenir le composé Au₂Rb mais il n'a obtenu aucune indication de cette composition. Dans sa première étude [7], il obtient le composé Au₇Rb₃, et dans la deuxième [8], Au₃Rb₂ a été détectée. Ces deux nouveaux composés n'ont jamais été mentionnés précédemment. Ils cristallisent dans des structures respectivement oS20 et oI10. Avant cela (les travaux de Zachwieja), en 1986, Pelton [9] a publié un diagramme de phase basé principalement sur les résultats donnés par Kienast et al. [4] et a été rapporté dans la compilation Massalski [10] (Figure 2). Ce

diagramme de phase montre l'existence de trois composés intermétalliques: Au₅Rb, Au₂Rb et AuRb, tous formés par décomposition péritectique, et il n'y a pas de mention pour les composés intermétalliques Au₇Rb₃ et Au₃Rb₂, pourtant Zachwieja affirme l'existence de ces composés et aussi remet en cause, implicitement, l'existence du composé Au₂Rb.



FIG.1 – Diagramme de phases du système Au-Rb d'après Kienast et al. [3].



FIG. 2 - Diagramme de phases du système Au-Rb d'après Massalski [10].

Pour éclaircir toutes ces ambigüités dans la littérature expérimentale et pour approfondir notre connaissance de ce système, on se propose, dans cette thèse, de mener une étude basée sur les calculs ab-initio. L'étude sera principalement axée sur les données thermodynamiques tout en évoquant les propriétés structurales et électroniques des différents composés dans ce système.

Système Au-Sc

Nous évoquons dans notre travail aussi l'étude du système Au-Sc qui a été étudié et élaboré dans l'intervalle 20 à 90% en atomes par Palenzona et al.[11] (figure 3). Au moyen d'une analyse thermique différentielle, analyse métallographique, la diffraction des rayons X et par microscopie électronique un total de six phases intermédiaires a été trouvé : Au₄Sc (prototype MoNi₄), Au₂Sc (prototype MoSi₂), AuSc (prototype CsCl), tandis que Au₃Sc (prototype TiCu3), AuSc₂ (prototype PbCl₂) et AuSc_{3.5} ont été trouvés pour la première fois dans cette même enquête par Palenzona et al.[11].



FIG. 3 – Diagramme de phases du système Au-Sc d'après Palenzona et al. [11].

Pour le système Au-Sc, en utilisant la méthode ab-initio, nous avons calculé les enthalpies de formation des composés intermétalliques cités dans le diagramme de phase (excepté $AuSc_{3.5}$) ainsi que les propriétés structurales dans l'espoir de restituer le diagramme de phases à l'aide de la méthode Calphad soutenue par les enthalpies de formation calculées.

Cette thèse est subdivisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude abinitio à 0K et englobe deux chapitres. Dans le premier, on introduit les fondements théoriques du calcul ab-initio basé sur la DFT et la méthode PAW adoptées dans ce travail. Le deuxième chapitre regroupe toute l'étude à 0K des composés de notre système.

Dans la deuxième partie, organisée en trois chapitres, on va se baser sur la méthode Calphad. Le premier chapitre expose des généralités sur les diagrammes de phases. Dans le deuxième chapitre, on montre l'approche de cette méthode. Dans le toisième, les résultats ab-initio sont exploités pour proposer une nouvelle topologie du diagramme de phases du système Au-Rb à l'aide de la modélisation Calphad.

Le travail est achevé par une conclusion générale résumant les résultats les plus importants.

Références :

[1]. A. Pasturel, N. Jakse. Ab-initio thermodynamics. Materials Issues for Generation IV Systems.

- [2]. H. P. Latscha H. P Klein "Anorganische Chemie Basiswissen" Springer (1984).
- [3]. G. Kienast, J. Verma and W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 310 (1961) 143.
- [4]. J. Raub and V. Compton, Z. Anorg. Allg. Chem. 332 (1964) 5.
- [5]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 196 (1993) 187.
- [6]. U. Zachwieja, Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993) 1095.
- [7]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 199 (1993) 115.
- [8]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 206 (1994) 277.
- [9]. A. Pelton, Bull. Alloy Phase Diagr. 7 (1986) 139.
- [10]. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian and L. Kacprzak, "Binary Alloy Phase Diagrams" (ASM, Materials Park, OH, USA, (1990).
- [11]. A. Palenzona, R Manfrinetti. Journal of Alloys and Compounds 257 (1997) 224.

Première partie

Etude ab initio à température et pression nulles

CHAPITRE I Structure électronique dans le cadre de la DFT et la méthode PAW

I.1 L'équation à plusieurs corps :

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

$$\widehat{H}_T \Psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\}, \left\{\vec{r}_i\right\}, t\right) = i \; \frac{\partial \Psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\}, \left\{\vec{r}_i\right\}, t\right)}{\partial t} \tag{1}$$

dans laquelle:

- \hat{H}_T : représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.
- la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\},t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.
- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite.

Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

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

$$\widehat{H}_T \Psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\}, \left\{\vec{r}_i\right\}\right) = E \Psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\}, \left\{\vec{r}_i\right\}\right)$$
(2)

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

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \tag{3}$$

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}$$
(4)

dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , V_{e-e} , \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I

$$\begin{split} \widehat{T}_n &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n \\ \widehat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{énergie cinétique des M électrons de masse } m_e \\ \widehat{V}_{n-e} &= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron} \\ \widehat{V}_{e-e} &= \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron} \\ \widehat{V}_{n-n} &= \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau} \\ \text{Soit :} \end{split}$$

$$\hat{H}_{T} = -\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{i} \frac{\nabla^{2} \vec{R}_{i}}{M_{n}} - \frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{i} \frac{\nabla^{2} \vec{r}_{i}}{m_{e}} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \sum_{i,j} \frac{e^{2} Z_{i}}{|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} \sum_{i \neq j} \frac{e^{2}}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} \sum_{i \neq j} \frac{e^{2} Z_{i} Z_{j}}{|\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j}|}$$
(5)

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

- 1. l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation);

3. les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

I.2 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique:

L'approximation de Born-Oppenheimer [1], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, me/Mn, est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\Psi_R(\vec{r})$:

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

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

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

$$\hat{H}_{e} = \hat{T}_{e} + \hat{T}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \left(+ \hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste} \right)$$
(7)

soit:

$$\hat{H}_{e} = -\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{i} \frac{\nabla^{2} \vec{r_{i}}}{M_{e}} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \sum_{i,j} \frac{e^{2} Z_{i}}{|\vec{R_{i}} - \vec{r_{j}}|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} \sum_{i\neq j} \frac{e^{2}}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|} + \left(\frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} \sum_{i\neq j} \frac{e^{2} Z_{i} Z_{j}}{|\vec{R_{i}} - \vec{R_{j}}|} = C^{ste}\right)$$
(8)

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono-: \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e} et biélectronique : \hat{V}_{e-e}). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant

universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $\hat{V}_{ext} \propto \hat{V}_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n, et sont par conséquent inférieurs à 10⁻⁴. Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Il convient de noter toutefois que cette approximation n'a par essence de validité que dans le cadre des processus chimiques adiabatiques (processus chimiques dans lesquels le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre) dans la mesure où elle impose de négliger les termes couplés non-adiabatiques. Cela correspond à restreindre la fonction d'onde à une seule surface d'énergie potentielle (SEP) électronique. Pour les processus non-adiabatiques (ou « diabatiques ») tels que les processus photochimiques, plusieurs SEPs (fondamentale et excitée(s)) peuvent intervenir. Par ailleurs, l'approximation de Born-Oppenheimer doit également être utilisée avec discernement lorsque les phénomènes physico-chimiques étudiés sont basés sur une relation étroite entre la mobilité des noyaux et les effets électroniques, tels que la conduction polaronique ou la supraconductivité.

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

I.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Khon

Dans le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de 3M (où M représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, i.e. 3. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique (\vec{r}) , est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2] présentés ci-après.

a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [2], en raison de la la correspondance \hat{V}_{ext} biunivoque le potentiel existant entre externe et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ (i.e. $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow \hat{V}_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième) l'énergie totale du système est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E = E[\rho(\vec{r})]$. Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

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

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]; 0 = O[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})].$$

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

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$
(9)

dans laquelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon et $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [2] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}\Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$$
(10)

où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème [2] peut être énoncé de la façon suivante :

Pour un potentiel \hat{V}_{ext} et un nombre d'électrons *M* donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]: \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M$. Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - M \tag{11}$$

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

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})]$$
(12)

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

$$\delta \mathbf{A}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta \mathbf{A}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \delta \rho dr = 0$$

soit:

$$\delta\{\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - M]\} = 0 \tag{13}$$

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

$$\frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \{ E[\rho(\vec{r})] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M] \} = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \quad (14)$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\vec{r})]$, il vient:

$$\delta A[\rho] = \int \left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho dr = 0$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu$$
(15)

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (9), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$
(16)

En remplaçant l'équation (16) dans l'expression (15), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$
(17)

dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique électronique du système. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à

l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [3] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [2].

I.3.2. Les équations de Kohn-Sham

L'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac [6] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [3] qui s'est imposée, étant donné que le, seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, *i.e.* le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

1. le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de

façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des « corrections » aux autres termes ;

- des orbitales mono-particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.
- <u>a.</u> Première approximation: transformation du système réél interactif en un système fictif non interactif

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2], la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite selon l'expression :

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$
(9)

dans laquelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est indépendante du potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[\rho(\vec{r})]$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules M soit préservé : $\rho(\vec{r})d\vec{r} = M$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [3] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

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



(a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle.(b) : Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité

électronique que le système réel.

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]$$
(18)

avec $V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r}d\vec{r'}$: fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron.

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique : *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = ((T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$ de sorte que l'approche de Kohn -Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s[\rho(\vec{r})]$, étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $V_H[\rho(\vec{r})]$: *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$.

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

<u>b.</u> <u>Deuxième approximation</u> : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitalaire.

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

$$T = \sum_{i}^{M} n_{i} \langle Q_{i}^{*} \left| -\frac{\hbar^{2}}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}_{i}}^{2}}{m_{e}} \right| Q_{i} \rangle$$
(19)

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

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2], une fonctionnelle de la densité :

$$T_{s}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i}^{M} \langle \varphi_{i}^{*} \left| -\frac{\hbar^{2}}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}_{i}}^{2}}{m_{e}} \right| \varphi_{i} \rangle$$
(20)

- -

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

c. Equation de Kohn-Sham:

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT présentée au niveau du paragraphe I.3.1, s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn selon l'équation:

$$\mu = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_{s}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}$$
(21)

dans laquelle le potentiel effectif formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}[\rho(\vec{r})] = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\rm H}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{\rm xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} + V_{xc}(\vec{r})$$
(22)

Où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r}) : V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$, et où: $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{M} |\varphi_i(\vec{r})|^2$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule.

L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème « à plusieurs électrons » en des équations mono-électroniques.

L'équation est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (17) à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + V_{eff}(\vec{r})\right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle$$

$$O\hat{u} - \frac{\hbar^2}{2}\frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \operatorname{est} \widehat{H}_{KS}.$$
(24)

Les équations (22 et 24) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (24) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

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

I.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [2,3] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. la densité de charge est divisée en volumes infinitésimaux avec une densité constante dans chaque volume. L'énergie d'échange et de corrélation de chaque élément de volume est alors calculée en considérant que c'est un gaz d'électrons libres (comme nous l'avons déjà cité).

L'énergie totale est la somme des énergies de ces éléments de volume :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{xc}(r)dr$$
(25)

 $\varepsilon_{xc}(r)$ étant l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres dont la densité est égale à la densité de charge n(r) au point r. Bien que cette approximation donne de très bon résultat dans beaucoup de cas, elle est conceptuellement fausse puisqu'elle considère que l'énergie d'échange et de corrélation d'une manière locale, alors qu'en réalité elle est hautement non-locale.

D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Une tentative pour prendre en considération la non-localité est possible dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) où l'énergie est calculée en considérant le gradient de la densité [7] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int f_{xc}(n(r), \nabla n(r))dr$$
(26)

I.4 Approximation des pseudopotentiels:

I.4.1. Notions fondamentales:

Cette simplification consiste à modifier la forme du potentiel ionique $V_{ext}(r)$ pour chaque espèce atomique au voisinage du noyau afin d'éliminer les oscillations des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région du cœur [8, 9].



FIG. I.2 - Illustration schématique de la forme générale prise par $V_{ext}(r)$, $\tilde{V}_{ext}(r)$, $\phi_j(r)$ et $\tilde{\phi}_j(r)$, d'aprés Payne et coll. [8].

En général, on ne traite explicitement que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de cœur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes ('frozen core approximation') participant à un écrantage du noyau. Cette approche est justifiée par l'idée que seuls les états de valence participent activement aux liaisons atomiques et donc à la plupart des propriétés physiques, tandis que les électrons de cœur ne subissent que peu de perturbations vis à vis de leurs états dans l'atome isolé. On remplace donc le potentiel coulombien $V_{ext}(r)$ et les électrons de cœur par un pseudopotentiel $\tilde{V}_{ext}(r)$ plus 'mou' agissant sur des pseudo-états fictifs de valence $\tilde{\phi}_j(r)$ plutôt que sur les états fictifs $\phi_j(r)$. Comme le montre schématiquement la figure I.2, un pseudo-état fictif $\tilde{\phi}_j(r)$ lié au pseudopotentiel $\tilde{V}_{ext}(r)$ ne présente pas d'oscillations vis à vis de son état fictif de référence $\phi_j(r)$; par conséquent, le nombre d'ondes planes nécessaires à sa représentation sera plus faible que celui requis pour la représentation de $\phi_j(r)$. Le pseudopotentiel est construit tel que, au delà du rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur :

$$|r| > r_c \Rightarrow \begin{cases} \tilde{V}_{ext}(r) = V_{ext}(r) \\ \tilde{\phi}_j(r) = \phi_j(r) \end{cases}$$
(27)

Dans les schémas 'classiques' de synthèse de pseudopotentiels, comme par exemple la méthode de Troullier et Martins [10], les auteurs imposent la contrainte de conservation de la norme 'norm-conserving pseudopotentials' introduite par Hamann et coll. [11] et Kerker [12], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carré de chaque fonction d'onde) des états $\phi_j(r)$ et des pseudo-états de valence $\tilde{\phi}_j(r)$ sont identiques. L'objectif est de synthétiser des pseudo-états de valence qui reproduisent correctement les effets électroniques d'échange et de corrélation (intimement liés à la densité électronique) au-delà de r_c . En pratique, il est suffisant de s'assurer que les densités électroniques prédites par les états et les pseudo-états de valence sont identiques dans la région du cœur pour que cette propriété soit vérifiée dans tout l'espace.

L'utilisation de pseudopotentiels permet donc de limiter le nombre d'électrons dans le système en supprimant le traitement d'équivalents fictifs pour les états de cœur et de

diminuer l'énergie cinétique de coupure en limitant la taille de la base d'onde plane nécessaire à la représentation des pseudo-états $\tilde{\phi}_i(r)$.

La construction d'un pseudopotentiel physiquement correct dépend au premier ordre du compromis entre la valeur de r_c et la valeur de l'énergie cinétique de coupure E_c . En effet, plus r_c est faible et plus le pseudopotentiel est proche de la réalité physique (pseudopotentiel 'dur') mais plus la base d'ondes planes est étendue donc l'énergie cinétique de coupure élevée. Inversement, plus r_c sera grand et plus E_c sera faible (pseudopotentiel 'mou') mais la capacité physique du pseudopotentiel à simuler l'espèce atomique dans un environnement chimique donné sera d'autant plus médiocre. (Cette propriété est généralement désignée par la 'transférabilité' qui qualifie la capacité physique du pseudopotentiel d'être transféré avec succès dans n'importe quel type d'environnement chimique.)

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible, en particulier pour des éléments comme les atomes de la première ligne du tableau périodique et les éléments présentant des électrons *d* ou *f*. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires *'semicore states'* comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [13] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultramous' (*'ultrasoft'*), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blöchl [14] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour *'Projector Augmented Waves'* que nous décrivons dans la section suivante.

I.4.2. Description de la méthode PAW:

La méthode PAW est un bon compromis puisqu'elle permet la synthèse de pseudo-états de valence pour n'importe quel atome de la classification périodique en utilisant des énergies cinétiques de coupure très faibles ; typiquement de l'ordre de 15 à 20 hartree (noté Ha) tandis que des pseudopotentiels plus 'classiques' comme ceux proposés par Troullier et artins [10] ne permettent pas de descendre en dessous de 35-40 Ha. La particularité de cette technique est qu'elle permet d'étendre la notion de valence au delà du sens chimique habituel pour inclure dans l'ensemble des pseudo-états de valence des
états intermédiaires '*semicore states*' pour optimiser la transférabilité du pseudopotentiel, en particulier pour les atomes des métaux de transition.

L'objectif de la méthode PAW est de déterminer un ensemble de fonctions de base et de projecteurs pour relier la fonction d'onde de valence $|\Psi\rangle$ d'un groupement d'atomes à une pseudo-fonction d'onde de valence $|\widetilde{\Psi}\rangle$ par l'équation [14, 15] :

$$|\Psi\rangle = |\widetilde{\Psi}\rangle + \sum_{j} (|\phi_{j}\rangle - |\widetilde{\phi}_{j}\rangle) \langle \widetilde{p}_{j} |\widetilde{\Psi}\rangle$$
(28)

avec $|\phi_j\rangle$ un état fictif de valence, $|\tilde{\phi}_j\rangle$ un pseudo-état fictif de valence et $|\tilde{p}_j\rangle$ un projecteur. Dans cette partie *j* représente à la fois l'atome considéré, le moment angulaire $L_j = \{l_j, m_{l_j}\}$ (avec l_j le nombre quantique de moment cinétique orbital et m_{l_j} le nombre quantique magnétique) et n_j un nombre entier qui permet de difféerencier les états et pseudo-états fictifs présentant le même moment angulaire. La synthèse d'un pseudopotentiel débute toujours par un calcul tout électrons sur l'atome isolé, dans une configuration électronique de référence et pour une approximation définie de la fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA ou GGA). Le calcul des fonctions de base et des projecteurs introduits dans l'équation (28) nécessite quatre étapes.

1. On calcule d'abord les fonctions de base $|\phi_j\rangle$ par résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham pour l'atome considéré. En notation de Dirac, ces équations s'écrivent :

$$H(r)|\phi_j\rangle = \epsilon_j|\phi_j\rangle \tag{29}$$

En supposant que la densité électronique totale de l'atome, $n(\mathbf{r})$, puisse être partitionnée entre une densité électronique de coeur $n_c(\mathbf{r})$ et une densité électronique de valence $n_v(\mathbf{r})$ et en appliquant l'approximation des électrons de cœur fixes '*frozen core approximation*', l'hamiltonien de Kohn-Sham s'écrit :

$$H(r) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{eff}(r)$$
(30)

et le potentiel effectif a pour expression :

$$V_{eff}(r) = \frac{-Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n_v(r') + n_c(r')}{|r - r'|} d^3r' + \mu_{xc}[n_c(r) + n_v(r)]$$
(31)

Le premier terme du membre de droite de cette dernière équation (31) est le potentiel coulombien externe imposé par le noyau (Z est la charge du noyau), le second terme est l'interaction coulombienne classique de Hartree et le troisième terme est le potentiel d'échange-corrélation avec μ_{xc} la densité d'énergie d'échange-corrélation.

On choisit un rayon r_c définissant une sphère d'augmentation centrée sur l'atome. Ce rayon ne doit pas être trop important pour que les sphères d'augmentation des différents atomes ne se recouvrent pas. Cependant il ne doit pas être trop faible pour que la densité de cœur $n_c(\mathbf{r})$ soit effectivement contenue dans cette sphère.

2. On calcule ensuite les pseudo-fonctions de base $|\tilde{\phi}_j\rangle$ en résolvant les équations de Kohn-Sham pour un pseudo-hamiltonien $\tilde{H}(r)$:

$$\left(\tilde{H}(r) - \epsilon_j\right) \left| \tilde{\phi}_j \right\rangle = C_j g(r) \left| \tilde{\phi}_j \right\rangle \tag{32}$$

avec ϵ_j les valeurs propres obtenues après résolution des équations (29) et $g(\mathbf{r})$ une fonction de forme qui s'annule en dehors de la région d'augmentation ; cette fonction permet de contrôler la forme des pseudo-états et des projecteurs dans la région d'augmentation. C_j est un paramètre variable qui permet d'une part d'ajuster le nombre de nœuds (nombre de valeurs de \mathbf{r} en dehors de zéro pour lesquelles la partie radiale de la fonction d'onde s'annule) de $|\tilde{\phi}_j\rangle$ pour chaque moment angulaire L_j (c'est à dire 0 noeud pour la plus petite valeur correspondante de n_j , n_{j1} , incrémenté d'un noeud pour chaque valeur supplémentaire n_{j2} , n_{j3} etc) et d'autre part d'assurer que en dehors de la sphère d'augmentation :

$$|r| > r_c \implies \left| \tilde{\phi}_j \right\rangle = \left| \phi_j \right\rangle \tag{33}$$

En pratique cette condition est obtenue en modifiant la valeur de C_j pour que les dérivées logarithmiques de $|\tilde{\phi}_j\rangle$ et $|\phi_j\rangle$ soient égales. Le pseudo-hamiltonien $\tilde{H}(r)$ s'écrit :

$$H(r) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + \tilde{V}_{eff}(r)$$
(34)

et le pseudopotentiel effectif a pour expression :

$$\tilde{V}_{eff}(r) = \tilde{V}_{loc}(r) + e^2 \int \frac{\tilde{n}_v(r') + \hat{n}_v(r') + \tilde{n}_c(r')}{|r - r'|} d^3r' + \mu_{xc}[\tilde{n}_v(r) + \tilde{n}_c(r)]$$
(35)

On remarque que, par rapport au potentiel effectif de l'équation (31), le pseudopotentiel effectif $\tilde{V}_{eff}(r)$ substitue le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ par un pseudopotentiel local $\tilde{V}_{loc}(\mathbf{r})$ qui traduit les effets électrostatiques du noyau et des électrons de cœur fixes sur les pseudo-états de valence. $\tilde{n}_v(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité de valence déduite des pseudo-états de valence et $\hat{n}_v(\mathbf{r})$ est un terme qui corrige la charge totale de l'atome dans le potentiel d'intéraction coulombien classique de Hartree. $\tilde{n}_c(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité de cœur construite comme une distribution de densité à symétrie sphérique à l'intérieur de la région d'augmentation et égale à la densité de valence au delà de r_c ; on donne ici la forme proposée par Holzwarth et coll. [15] :

$$\tilde{n}_c(r) = \begin{cases} \Gamma e^{(-\gamma r^2)} si |\mathbf{r}| < r_c \\ n_c(\mathbf{r}) si |\mathbf{r}| \ge r_c \end{cases}$$
(36)

avec Γ et γ des paramètres ajustables pour modifier la forme de la fonction.

3. On calcule enfin les projecteurs correspondants avec :

$$\left|\tilde{p}_{j}\right\rangle = \left(\frac{-\hbar^{2}}{2m_{e}}\nabla_{\mathbf{r}}^{2} + \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_{j}\right)\left|\tilde{\phi}_{j}\right\rangle$$
(37)

Chaque projecteur $|\tilde{p}_j\rangle$ est nul en dehors de la sphère d'augmentation. Pour un moment angulaire L_j donné, il peut exister à priori plusieurs ensembles de fonctions de base et de

projecteurs correspondant à l'ensemble des états pris en compte dans la distribution de valence. Blöchl [14] démontre que les projecteurs doivent vérifier la propriété: $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$

4. Cette condition est obtenue dans la quatrième étape du calcul qui consiste à orthogonaliser le *k*-ième ensemble des fonctions de base et des projecteurs de chaque moment angulaire L_j par rapport aux ensembles de plus faibles énergies $n_{jk'} < n_{jk}$.

En supposant que pour $n_{jk'}$, $n_{jk''} < n_{jk}$ on ait $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk'}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk''}} \rangle = \delta_{n_{jk'},n_{jk''}}$, il est possible d'orthogonaliser le projecteur de rang k avec toutes les pseudo-fonctions d'onde de rang inférieur soit :

$$\left|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\right\rangle = \left|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\right\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} \left|\tilde{p}_{j,n_{jp}}\right\rangle \left\langle\tilde{\phi}_{j,n_{jp}}\right|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\right\rangle$$
(38)

Les états et pseudo-états de valence de rang k sont ensuite modifiées pour vérifier l'orthogonalité vis à vis des projecteurs de rang inférieur soit :

$$\left|\phi_{j,n_{jk}}\right\rangle = \left|\phi_{j,n_{jk}}\right\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} \left|\phi_{j,n_{jp}}\right\rangle \left\langle \tilde{p}_{j,n_{jp}}\right|\phi_{j,n_{jk}}\right\rangle$$
(39)

$$\left|\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\right\rangle = \left|\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\right\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} \left|\tilde{\phi}_{j,n_{jp}}\right\rangle \left\langle\tilde{p}_{j,n_{jp}}\right|\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\right\rangle$$
(40)

et les projecteurs sont finalement reformulés avec :

$$\left|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\right\rangle = \frac{\left|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\right\rangle}{\langle\tilde{p}_{j,n_{jk}}\left|\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\right\rangle}$$
(41)

ce qui implique immédiatement que $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle = 1$

La démarche itérative d'orthogonalisation que nous venons de présenter implique que la propriété: $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$ est vrai pour $n_{jk'} < n_{jk}$ donc dans le cas général $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$

A l'issu de la synthèse de l'ensemble des fonctions de base et des projecteurs, trois tests élémentaires doivent être effectués pour estimer la qualité physique des pseudopotentiels :

• L'amplitude de chaque pseudo-fonction $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ doit être égale à l'amplitude de la fonction $\phi_j(\mathbf{r})$ au delà de r_c et les amplitudes des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et des projecteurs $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ doivent être du même ordre de grandeur.

• Les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$ doivent présenter le bon nombre de nœuds.

• Les dérivées logarithmiques de la pseudo-fonction d'onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ et de la fonction d'onde de valence $|\Psi\rangle$ doivent correspondre pour chaque moment angulaire. Ces quantités sont calculées au niveau du rayon d'augmentation et représentées en fonction de l'énergie. Elles permettent de juger directement la qualité du ou des ensembles de fonctions de base et de projecteurs construits pour chaque moment angulaire. En première approximation il est conseillé de se contenter d'un seul ensemble de fonctions de base et de projecteurs. Si la correspondance des dérivées logarithmiques correspondantes n'est pas satisfaisante il peut être nécessaire de rajouter un état non lié *`unbound state'* pour une énergie de référence choisie au voisinage de la zone de non correspondance des dérivées logarithmiques afin de résoudre ce problème [16].

Références :

- [1]. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann Phys. ,87, 457 (1927).
- [2]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B 136, 864 (1964).
- [3]. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., B 140, 1133, (1965).
- [4]. L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Oc., 23, 542 (1927).
- [5]. E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [6]. P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).

[7]. Christine Frayet, « Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes » Thèse de Doctorat (2004), Université de Bordeaux I.

[8]. M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992)..

[9]. R.M. Martin, Cambridge University Press (2004).

- [10]. N. Troullier, J. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [11]. D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [12]. G.P. Kerker, J. Phys. C : Solid St. Phys. 13, L189 (1980).
- [13]. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [14]. P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- [15]. N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, R.B. Dunning, A.R. Tackett and Y. Zeng Phys. Rev. B 55, 2005 (1997).

[16]. Lallet François, « Etudes numériques et expérimentales de systèmes autoorganisés à différentes échelles : exemples d'îlots YSZ nanométriques et de

particules de diamant micrométriques » Thèse de Doctorat (2008), Université de Limoges.

CHAPITRE 2 Études des composés reportés dans les systèmes Au-Rb et Au-Sc

II.1. Génération des données atomiques

II.1.1. Introduction

Les données atomiques ont été générées avec le code Atompaw [1]. Parmi les paramètres les plus importants à considérer lors de la génération on peut citer:

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

Dans la pratique, la qualité de l'approximation du cœur gelé dépend fortement du choix des électrons de valence et électrons du cœur. En effet, dans un atome, la validité de cette approximation est évidente pour les couches profondes. Le problème peut survenir lorsqu'on a des électrons suffisamment proches de la couche externe. Ces électrons, bien qu'ils ne participent pas directement dans la cohésion d'un composé du point de vu chimique, peuvent subir un réarrangement et s'écartent significativement de leur configuration dans un atome. La méthode PAW nous offre la possibilité d'inclure explicitement ces électrons dans le calcul en les considérants comme électrons de valence. De cette manière il devient possible d'obtenir la précision des calculs avec la méthode LAPW qui, pour sa part, permet de relaxer tout les électrons du cœur avec les électrons de valence tout en travaillant avec le vrai potentiel sans aucune approximation. Comme pour les ondes planes, la base des fonctions partielles dans chaque sphère est tronquée. Généralement, on garde une à deux fonctions partielles pour chaque moment angulaire. Le choix du rayon de la sphère d'augmentation est le résultat d'un compromis délicat. Plus ce rayon est grand plus les calculs sont économiques car la fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ est plus soft, mais en contre partie on perd de la précision et vice-versa.

II.1.2. Détails du calcul

Nous avons utilisé l'implémentation de la méthode PAW [2] dans le code Abinit [3,4] Pour les fonctionnelles d'échange et de corrélation nous avons adopté la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5]. Pour tester les données atomiques nous avons calculé les équations d'état E(V) des éléments purs Or et Rubidium. Les énergies sont obtenues avec des convergences similaires pour toutes les structures. La taille de la base d'ondes planes que nous avons utilisée est caractérisée par l'énergie $E_{cut} = 620$ eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est fait de sorte à garder le résultat de la multiplication du nombre d'atomes dans la maille par le nombre de point-k supérieur à 10^4 . La convergence de l'intégration à travers la zone de Brillouin est accélérée par l'introduction d'une température fictive suivant le schéma analytique « *cold smearing* » de Marzari [6] avec une énergie de 0.1 eV. Ces paramètres nous donnent des énergies absolues convergées à quelques meV (0.2 meV).

Les énergies, ainsi obtenues, permettent de faire un fit de l'équation d'état de Murnaghan [7] qui donne le paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B. Les deux éléments de notre système sont l'or et le rubidium. La configuration électronique de l'or est la suivante : $1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}3d^{10}4s^{2}4p^{6}4d^{10}4f^{14}5s^{2}5p^{6}5d^{10}6s^{1}$ ([Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{1}$). Le rubidium a la configuration électronique suivante : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^25s^14p^6$ ([Kr] 5s¹). Le rayon de la sphère d'augmentation est choisi de manière à éviter tout chevauchement entre les différentes sphères dans les structures étudiées tout en gardant une bonne précision. Pour cela, une valeur optimale $\approx 2.5 \ a.u$ est fixée pour l'Or et $\approx 2.25 \ a.u$ pour le Rubidium.

II.2. Le système Au-Rb :

II.2.1. Introduction

Le plus récent diagramme de phases expérimental du système Au-Rb est le résultat du travail de A.D. Pelton[8] (figure (II.1)). Le diagramme comporte trois composés intermédiaires. Un de ces trois composés (Au₂Rb) est sans structure déterminée. Les travaux de Zachwieja [9,10] ont abouti à l'obtention des stœchiométries Au₅Rb et AuRb, et dans le but d'obtenir la stœchiométrie Au₂Rb, Zachwieja [11,12] a obtenu d'autres composées qui n'ont jamais été cités dans le diagramme de phases de Pelton[8]. Les soupçons tournant autour du diagramme nous ont poussés à mener une étude *ab initio* pour vérifier la stabilité des nouveaux composé obtenus par Zachwieja pour aboutir à une conclusion concernant le composé (devenu suspecté) Au₂Rb. L'existence des composés AuNa₂ et AuK₂ nous a poussés à prédire l'existence du



AuRb₂, vue la grande similitude entre les trois diagrammes de phases Au-Rb, Au-Na et Au-K.

FIG. II.1 – Diagramme de phases du système Au-Rb d'après Massalski [10].

II.2.2. Méthodologie de Calcul

II.2.2.1. Calculs ab-initio

Les calculs sont réalisés avec un pseudo potentiel caractérisé par l'énergie E_{cut} fixée à la valeur de 620 eV qui permet d'obtenir des différences d'énergie convergées à 2 meV (0.2 kJ/mol). Les structures sont optimisées en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et les paramètres de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum est traduit par une structure dans laquelle les composantes du tenseur de contraintes de la maille et les forces agissant sur les atomes sont nulles. Il est alors possible de mener un processus de minimisation automatisé basé sur les contraintes et les forces en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans Abinit nous avons utilisé celui de Broyden- letcher-Goldfard-Shanno (BFGS) [13]. Du point de vue numérique, on a considéré que les forces sont mulles lorsqu'on descend sous le seuil de 0.01 eV/Å alors que les contraintes sont minimisées

avec un seuil de 0.05 GPa. À 0 K le critère de stabilité thermodynamique d'un composé est l'enthalpie de formation $\Delta H_{A_pB_q}$. Pour un composé A_pB_q , elle est définie comme suit :

$$\Delta H_{A_p B_q} = E_{A_p B_q} - \left(\frac{p}{p+q}E_A + \frac{q}{p+q}E_B\right)$$
(2.1)

 $E_{A_pB_q}$, E_A et E_B sont les énergies (par atome) du composé A_pB_q et des constituants A et B dans leur structure stable (cfc pour l'or et cc pour le rubidium) ; chaque structure est dans sa géométrie d'équilibre (forces et contraintes nulles). C'est une manière d'exprimer le bilan énergétique en passant d'un cristal de p atomes A et un cristal de q atomes B à un cristal de p+q atomes A et B dans la structure A_pB_q . Lorsqu'on gagne de l'énergie dans ce processus, le composé A_pB_q est plus stable comparé aux éléments d'origines dans leur structure cristalline d'origine. Lorsqu'on perd de l'énergie le composé est alors instable.

II.2.2.2. Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}

Si on applique une contrainte à un solide il subit une déformation. Cette déformation est dite *élastique* si, en relâchant la contrainte, le solide reprend sa forme d'origine. Si la déformation est suffisamment faible, elle sera linéairement proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hooke. Exactement comme la force de rappel d'un ressort est linéairement proportionnelle à sont étirement lorsque l'étirement est suffisamment faible.

Dans le cas tridimensionnel du solide, les contraintes σ et les déformations *e* s'expriment par des tenseurs d'ordre deux. La proportionnalité linéaire s'écrit alors $e_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$, (i, j, k, l = 1, 2, 3) les S_{ijkl} sont les coefficients d'élasticité qui forment un tenseur d'ordre quatre. Cette relation est inversible et prend la forme $\sigma_{ij} = C_{ijkl}e_{kl}$, les C_{ijkl} étant les coefficients de rigidité. Une notation matricielle permet de simplifier les notations et la loi de Hooke s'écrit alors $\sigma_i = C_{ij}e_j$, $(i, j = 1, 2, \dots, 6)$. Des considérations de symétries, dont certaines dépendent du réseau de Bravais de la structure cristalline, permettent de réduire le nombre des coefficients C_{ij} indépendants. Ainsi, dans le cas particulier du réseau tetragonal, on reste avec cinq coefficients indépendants et on obtient [14] :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11}C_{12}C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}C_{11}C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13}C_{13}C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}$$
(2.2)

C'est cette équation qui sera utilisée par la suite dans ce chapitre car la structure pour laquelle on a calculé les coefficients de rigidité, a un réseau de bravais tetragonal.

Ce qui nous intéresse en premier lieu dans le calcul des C_{ij} est le fait que, une fois évaluées, les C_{ij} d'un matériau permettent de juger sa stabilité mécanique. Ainsi, un solide déformé élastiquement, tout en restant dans le régime linéaire, contient une certaine énergie élastique qu'il est possible d'exprimer comme une densité d'énergie élastique par maille avec la forme suivante [15] :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^{6} \sum_{\mu=1}^{6} \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu}$$
(2.3)

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

$$C_{ij} = \frac{1}{2} \left(\tilde{C}_{ij} + \tilde{C}_{ji} \right) \tag{2.4}$$

Cette forme quadratique de l'énergie, donnée par l'équation (2.4), doit être toujours positive pour que le cristal reste stable. Si on élimine les contraintes qui causent la déformation le cristal revient à l'équilibre en perdant l'énergie de la déformation élastique. Dans le cas contraire, Si la déformation produit une énergie négative cela provoque une diminution de l'énergie totale, ce qui signifie que la structure cristalline était dans un équilibre instable. De cette condition, que doit vérifier l'énergie élastique, il est possible de démontrer que les coefficients de rigidité doivent satisfaire un ensemble de conditions nécessaires pour la stabilité du cristal. Ainsi, pour un réseau de bravais tetragonal qui a cinq coefficients indépendants, les conditions sont les suivantes [16]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{cases}$$
(2.5)

Pour calculer les C_{ij} nous avons adopté la méthode contrainte-déformation (stress-strain method). Dans cette méthode, après une déformation linéaire de la maille optimisée, on laisse les atomes évoluer vers leurs positions d'équilibre en annulant les forces, ensuite on calcule les contraintes qui sont le résultat de la déformation. C'est alors que l'équation (2.2) nous donne un système d'équations linéaires dont la solution nous permet d'obtenir les inconnus qui sont les coefficients C_{ij} . Cependant, il faut noter que la maille non-déformée, dont les paramètres sont le résultat d'une optimisation numérique, peut présenter des contraintes résiduelles même s'ils sont inférieurs au seuil imposé lors de l'optimisation (dans notre cas 0.016 GPa). Ces contraintes résiduelles $\sigma_i^{(0)}$ sont le résultat d'un tenseur de déformations résiduelles dont les composants indépendants $e_i^{(0)}$ sont inconnus. Si on applique les déformations e_i qui engendrent les contraintes σ_i si pour calculer les C_{ij} , ces déformations s'ajoutent aux déformations résiduelles. La linéarité de la loi de Hooke nous permet alors d'écrire :

$$\sigma_i^{(1)} = \sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij} \left(e_j + e_j^{(0)} \right)$$
(2.6)

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

$$\sigma_i^{(2)} = -\sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij} \left(-e_j + e_j^{(0)} \right)$$
(2.7)

La soustraction de l'équation (2.7) de l'équation (2.6) nous permet d'éliminer les déformations résiduelles $e_i^{(0)}$ pour finir avec :

$$\frac{\sigma_i^{(1)} - \sigma_i^{(2)}}{2} = C_{ij} e_j \tag{2.8}$$

 $\sigma_i^{(1)}$ et $\sigma_i^{(2)}$ sont les contraintes calculées en appliquant un tenseur de déformation et le tenseur de signe contraire respectivement. Notons enfin, que cette méthode s'applique parfaitement même si la maille n'est pas complètement optimisée en ayant des contraintes supérieures au seuil accepté, la seule condition est qu'on doit toujours rester dans le régime linéaire dans lequel la loi de Hooke est valide. Les vecteurs a'_i définissant le réseau de bravais de la maille déformée sont reliés à ceux de la maille non-déformée a_i par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} a_1' \\ a_2' \\ a_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & 1+e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & 1+e_3 \end{pmatrix}$$
(2.9)

Dans le cas d'une structure tetragonale, on obtient :

$$\begin{pmatrix} a_1' \\ a_2' \\ a_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & -\frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & 1+e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & 1+e_3 \end{pmatrix}$$
(2.10)

a et *c* sont les paramètres de la maille tetragonale ; e_1, e_2, \ldots, e_6 sont les six composants indépendants du tenseur symétrique de déformation. Pour déterminer les cinq coefficients indépendants on a utilisé quatre tenseurs de déformation différents qui sont décrits dans le tableau (II.1). Les composants du tenseur sont exprimés sous forme paramétrique avec le paramètre δ prenant les valeurs ±0.003.

composants du tenseur de déformation (non-spécifié $e_i = 0$)	combinaisons déterminées
$e_1 = e_2 = \delta$	$C_{11} + C_{12}, C_{13}$
$e_1 = -e_2 = \delta$	$C_{11} - C_{12}$
$e_3 = \delta$	\mathcal{C}_{33} , \mathcal{C}_{13}
$e_5 = \delta$	C_{44}
$e_6 = \delta$	C ₆₆

Tableau. II.1 – Les déformations utilisées pour calculer les coefficients de rigidité C_{ij} avec $\delta = \pm 0.003$.

II.2.3. Composés reportés dans le diagramme de phases

Le diagramme de phase du système Au-Rb présente deux composés définis Au₅Rb et AuRb. Les paramètres de leurs structures sont regroupés dans le tableau (II.2). L'accord de nos résultats avec les résultats expérimentaux est excellent avec une erreur relative maximale qui ne dépasse pas 3.1% et une moyenne des valeurs des erreurs relatives ne dépassant pas 2.2%.

 Tableau. II.2 - Paramètres des structures des composés définis dans le système Au-Rb calculés comparés avec les paramètres expérimentaux.

Composé	Prototype	Pearson	Groupe	Paramètres d	le maille (Å)
		symbol	d'espace	Ce travail	Exp.
Au ₅ Rb	CaCu ₅	hP6	P6/mmm	<i>a</i> = 5.9413	5.7620 [10]
				<i>c</i> = 4.4935	4.4420
AuRb	CsCl	cP2	Pm3m	<i>a</i> = 4.1935	4.0980 [11]

Les enthalpies de formation des composés Au₅Rb et AuRb sont regroupés dans le tableau (II.3). Il n'y a pas de résultats expérimentaux avec lesquels nous comparons nos résultats.

Tableau. II.3 - Enthalpies de formations des composés définis.

Composé	Enthalpies de formation (kJ/mole d'atomes)
Au ₅ Rb	-19.1
AuRb	-28.3

Pour calculer l'enthalpie de formation du composé supposé Au_2Rb , et comme il n'y a aucune structure dans la littérature pour ce composé, nous avons essayé plusieurs structures en se basant sur un des deux critères suivants :

1. Les structures des composés Au_2X , où X est un élément appartenant à la première colonne du tableau périodique (métal alcalin Na ou K)

2. X possède un rayon atomique proche de celui du rubidium

Nous avons trouvé six structures pour le composé A_2B . Les paramètres de mailles ainsi que les enthalpies de formation sont regroupés dans le tableau (II.4)

Tableau. II.4 - Enthalpies de formations du composé Au_2Rb dans différentes structures suspectées.

	Pearson	Groupe		Paramètre de	Enthalpies de
Prototype	armah al	d'arraga	N°.	$m = 2i \Pi_{0} (\Lambda_{0})$	formation (kJ/mole
	symbol	d espace		manne (A^{*})	d'atome)
AlB_2	hP3	P6/mmm	191	a = 4.7388 c = 4.9627	-23.4
				0 = 1.9027	
Ma7n.	hD12	D6./mmo	104	<i>a</i> = 5.8152	22.4
wigzh ₂	IIF 1 <i>2</i>	F 03/IIIIIC	174	c = 10.3927	-22.4
MgCu ₂	cF24	Fd3m	227	<i>a</i> = 8.4377	-20.1
UHa.	hD3	D6/mmm	101	<i>a</i> = 5.4405	1.0
$OIIg_2$	III 5	1 0/1111111	171	c = 3.0086	-1.0
MaSi	+16	I4/mmm	120	<i>a</i> = 4.2282	176
1 v1051 2	ιıο	14/11111111	139	<i>c</i> = 9.6601	+17.0
Cu ₂ O	cP6	Pn3m	224	<i>a</i> = 7.6144	+86.7

Les résultats montrent qu'aucune des structures proposées n'a pu briser l'état de base (Figure II.2).

La plus basse enthalpie de formation obtenue correspond à la structure hP3 (groupe d'espace P6/mmm) mais elle est en dessus de l'état de base avec un écart de 5.5 kJ/mole d'atomes. Donc, la structure Au_2Rb pourrait ne pas être stable à 0K.

II.2.4. Composés suspectés

II.2.4.1. Composition Au₇Rb₃

Le composé Au₇Rb₃ n'a jamais été cité en aucun des diagrammes de phases élaboré pour le système Au-Rb. Zachwieja, dans le but de reproduire les composés présents dans le système Au-Rb, a obtenu les composés AuRb et Au₅Rb par la réaction d'azides de métaux alcalins avec de la poudre d'or et il détermine leurs structures. Aucune structure n'a été déterminée pour le composé expérimental Au₂Rb. Zachwieja refait la réaction pour obtenir le composé Au₂Rb mais il n'a obtenu aucune indication de cette composition. Dans sa première étude [11], il obtient le composé Au₇Rb₃ par le biais de la réaction de RbN₃ avec la poudre d'or à 500°C. Ce nouveau composé n'a jamais été mentionné précédemment. Il cristallise dans une structure oS20.

Les paramètres de maille de la composition Au7Rb3 sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau. II.5 - Paramètres des structures du composé défini Au₇Rb₃ dans le système Au-Rb calculés comparés aux paramètres expérimentaux.

Composé	Prototype	Pearson	Groupe	Paramètres de	Paramètres de maille (Å)	
		symbol	d'espace	Ce travail	Exp.	
Au ₇ Rb ₃	Rb ₃ Au ₇	oS20	Cmmm	<i>a</i> = 5.7038	5.585 ^[4]	
				<i>b</i> = 13.6463	13.252	
				<i>c</i> = 7.3938	7.258	

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, avec une erreur relative maximale de 2.9%.

Le résultat du calcul de l'enthalpie de formation du composé Au₇Rb₃ est : -28.1kJ/mole d'atomes. Ce résultat n'est pas comparé avec d'autres résultats vu l'absence de données thermodynamiques concernant le système étudié.

La valeur de l'enthalpie de formation calculée est à l'état de base, ce qui équivaut que le composé Au₇Rb₃ est un composé stable à 0K.

II.2.4.2. Composition Au₃Rb₂

La stœchiométrie Au₃Rb₂, comme la stochiométrie Au₇Rb₃, n'a jamais été rapportée dans un digramme d'équilibre.

La structure que Zachwieja a déterminée à l'aide de la diffractométrie par les rayons X est oI10.

Les paramètres de maille de la composition Au₃Rb₂ sont regroupés dans le tableau II.6.

Tableau. II.6 - Paramètres des structures du composé défini Au₃Rb₂ dans le système Au-Rb calculés comparés aux paramètres expérimentaux.

Composé	Prototype	Pearson	Groupe	Paramètres d	Paramètres de maille (Å)	
		symbol	d'espace	Ce travail	Exp.	
Au ₃ Rb ₂	K_2Au_3	oI10	Immm	<i>a</i> = 5.0728	4.9422 [5]	
				<i>b</i> = 5.5956	5.4423	
				c = 10.7746	10.6016	

Les résultats obtenus pour le composé Au_3Rb_2 sont aussi en bon accord avec les résultats expérimentaux, avec une erreur relative maximale de 2.8%.

Le résultat du calcul de l'enthalpie de formation du composé Au₃Rb₂ est : -30.7 kJ/mole d'atomes. Ce résultat n'est pas comparé avec d'autres résultats vu l'absence de données thermodynamiques concernant le système étudié.

La valeur de l'enthalpie de formation calculée brise, comme le fait l'enthalpie de formation de Au_7Rb_3 , bien l'état de base, ce qui équivaut que le composé Au_3Rb_2 est aussi un composé stable à 0K.

II.2.4.3. Composition AuRb₂

La grande similitude des composées qui existe dans les systèmes AuX (X = K, Na, Rb) c'est-à-dire les composés Au₅X, Au₂X, AuX et AuX₂, nous a poussé de prédire l'existence du composé AuRb₂ en se basant sur l'existence des composés AuNa₂ et AuK₂. Nous avons choisi pour ce composé la même structure que AuNa₂ qui cristallise dans une structure tetragonale de prototype CuAl₂.

Les paramètres de maille ainsi que l'enthalpie de formation sont regroupés dans le tableau II.7.

Prototype	Pearson symbol	Groupe d'espace	No	Paramètres de maille (Å)	Enthalpie de formation (kJ/mole d'atmoes
CuAl ₂	tI12	I4/mcm	140	a = 8.5474 b = 8.0522	-18.8

Tableau. II.7 - Paramètres des structures du composé AuRb₂ et son enthalpie de formation.

L'enthalpie de formation de ce composé n'est pas loin de l'état de base (avec un écart de 0.048 kJ) comme le montre la figure II.2. Ce résultat fourni avec une petite différence nous a conduits à penser que AuRb₂ est probablement un composé stable. La structure cristalline de ce composé est montrée dans la figure II.3.

AuRb₂ (groupe d'espace I4/mcm) est composé d'un atome d'or dans la position (4a) : 0, 0, $\frac{1}{4}$ et un atome de rubidium (8h) : $x, \frac{1}{2} + x, 0$ avec x = 0.1581 dans le prototype CuAl₂.



FIG. II.2. - Enthalpies de formation des composés du système Au-Rb



FIG. II.3. - Représentation schématique de la structure cristalline de AuRb₂.

Pour confirmer la stabilité mécanique de ce composé, nous avons calculé les constantes d'élasticité (Tableau II.8.). Les valeurs obtenues pour les constantes d'élasticité satisfont les conditions de stabilité pour une structure tetragonale [16].

$$\begin{cases}
C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\
C_{11} - C_{12} > 0 \\
(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\
[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0
\end{cases}$$
(2.11)

<i>C</i> ₁₁	<i>C</i> ₁₂	<i>C</i> ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	<i>C</i> ₆₆
15.7	5.1	3.9	12.2	3.7	4.5

Tableau. II.8 – Les constantes d'élasicité du composé AuRb₂ (GPa).

Pour confirmer l'ordre de grandeur des résultats obtenus pour les constantes d'élasticité, nous avons calculé le module de compressibilité (Bulk modulus) du composé AuRb₂ par le fit des énergies calculées en fonction du volume par l'équation d'état de Birch– Murnaghan du quatrième ordre.

Pour confirmer l'ordre de grandeur du résultat obtenu pour le module de compressibilité, nous avons comparé notre résultat avec les deux bornes : inférieure de

Reuss (B_R) et supérieure de Voigt (B_V) calculées à partir des résultats des constantes d'élasticité, données par les relations suivantes [16] :

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}$$
(2.12)

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]$$
(2.13)

Les résultats des modules de compressibilité sont regroupés dans le tableau II.9.

Tableau. II.9 – Le module de compressibilité et les bornes pour le composé AuRb₂ (GPa).

B _R	B_V	В
7.5	7.7	7.3

La valeur du module de compressibilité que nous avons trouvé est du même ordre de grandeur que B_R et B_V ce qui indique que nos résultats sont corrects.

II.2.5. Conclusion

A l'aide de calculs ab initio par la méthode DFT, nous avons étudié l'état fondamental du système Au-Rb. Nous avons calculé les enthalpies de formation de trois composés rapportés dans le diagramme de phase (Au₅Rb, Au₂Rb et AuRb), et trois composés intermétalliques suspectés (Au₇Rb₃, Au₃Rb₂ et AuRb₂). L'état fondamental établi montre que, en plus des composés Au₅Rb et AuRb, les nouveaux composés, qui n'ont jamais été mentionnés dans le diagramme de phase, Au₇Rb₃ et Au₃Rb₂ sont des stœchiométries stables à 0K, ce qui soutient les soupçons autour de l'existence de Au₂Rb.

La structure tetragonale de prototype CuAl₂, reportée dans le système Au-Na, est très concurrentiel énergiquement dans le système Au-Rb et les enthalpies de formation calculées ainsi que le module de compressibilité montrent que le composé AuRb₂ peut représenter un nouveau composé dans ce système.

Les résultats actuels poussent à dire que la poursuite de l'enquête expérimentale est nécessaire pour le système Au-Rb.

II.3. Le système Au-Sc :

II.3.1. Introduction :

Le diagramme de phases du système Au-Sc a été étudié et élaboré dans l'intervalle 20 à 90% en atomes par Palenzona et al.[17]. Au moyen d'une analyse thermique différentielle, analyse métallographique, la diffraction des rayons X et par microscopie électronique un total de six phases intermédiaires a été trouvé : Au₄Sc (prototype MoNi₄), Au₂Sc (prototype MoSi₂), AuSc (prototype CsCl), tandis que Au₃Sc (prototype TiCu3), AuSc₂ (prototype PbCl₂) et AuSc_{3.5} ont été trouvés pour la première fois dans cette même enquête par Palenzona et al.[17].

Le comportement des lanthanides, avec l'or a été résumé par McMasters et al.[18] et les diagrammes de phase correspondant sont connus pour la plupart des cas et figurent dans leur ensemble dans Okamoto et Massalski [19]. Le scandium, en tant qu'élément des terres rares devrait se comporter d'une manière similaire, mais pour le scandium, aucun diagramme de phase complet n'est disponible (même si beaucoup de composés intermédiaires ont été trouvés et caractérisés).

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus les composés intermédiaires présents dans le système Au-Sc.

II.3.2. Composés reportés dans le diagramme de phases :

II.3.2.1. Composition Au₄Sc :

C'est le premier composé intermétallique. Il correspond à 80% or. Il est formé par réaction péritectique à 1225°C. Il est de prototype MoNi₄.

II.3.2.2. Composition Au₃Sc :

Ce composé est aussi formé par réaction péritectique à 1305°C. Il cristallise en structure orthorhombique de prototype TiCu₃.

II.3.2.3. Composition Au₂Sc :

En s'approchant des compositions riches en scandium, la température de fusion augmente à 1615°C qui est la température de fusion du composé Au₂Sc, formé par fusion congruente. Il cristallise dans la structure de prototype MoSi₂.

II.3.2.4. Composition AuSc :

Ce composé est de prototype CsCl. Il est formé par fusion congruente, et il a le point de fusion le plus élevé (1700°C environ).

II.3.2.5. Composition AuSc₂:

L'or et le scandium forment le composé $AuSc_2$ par réaction péritectique à 1275 °C. L'existence de ce composé a été prédite par Aldred [20] mais il ne lui a pas attribué de structure. Palenzona et al. [17] lui ont attribué la structure de prototype PbCl₂.

II.3.3. Résultats obtenus pour les composés reportés dans le diagramme de phases :

Les paramètres de maille des composés Au₄Sc, Au₃Sc, Au₂Sc, AuSc et AuSc₂ calculés par la méthode ab initio sont résumés dans le tableau 3.10. Les paramètres de maille sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux avec une erreur relative ne dépassant pas 2.6% comme valeur maximale et avec une moyenne des erreurs de 1.3%.

Prototype	Pearson	Groupe	Paramètres de maille (Å)	
	symbol	d'espace	Ce travail	Exp.
MoNi ₄	tI10	I4/m	<i>a</i> = 6.669	6.546 [21]
			c = 4.097	4.037
Cu ₃ Ti	oP8	Pmmn O ₂	<i>a</i> = 5.955	5.800 [17]
			<i>b</i> = 4.896	4.823
			c = 5.058	5.003
MoSi ₂	tI6	I4/mmm	<i>a</i> = 3.570	3.510 ^[22]
			<i>c</i> = 8.841	8.728
CsCl	cP2	$Pm\overline{3}m$	<i>a</i> = 3.407	3.369 ^[23]
PbCl ₂	oP12	Pnma	<i>a</i> = 6.575	6.470 [17]
			<i>b</i> = 4.687	4.667
			<i>c</i> = 8.390	8.358
	Prototype MoNi ₄ Cu ₃ Ti MoSi ₂ CsCl PbCl ₂	PrototypePearson symbolMoNi4tI10Cu3TioP8MoSi2tI6CsClcP2PbCl2oP12	PrototypePearsonGroupesymbold'espaceMoNi4tI10I4/mCu3TioP8Pmmn O2MoSi2tI6I4/mmmCsClcP2Pm3mPbCl2oP12Pnma	PrototypePearsonGroupeParamètres de Ce travailMoNi4tI10I4/m $a = 6.669$ $c = 4.097$ $c = 4.097$ Cu ₃ TioP8Pmmn O ₂ $a = 5.955$ $b = 4.896$ $c = 5.058$ MoSi ₂ tI6I4/mmm $a = 3.570$ $c = 8.841$ $c = 8.841$ CsClcP2 $Pm\overline{3}m$ $a = 3.407$ PbCl ₂ oP12Pnma $a = 6.575$ $b = 4.687$ $c = 8.390$

 Tableau. II.10 - Paramètres des structures des composés définis dans le système Au-Sc calculés comparés avec les paramètres expérimentaux.

Les enthalpies de formation calculées sont regroupées dans le tableau II.11.

Tableau. II.11 -	Tableau. II.11 - Enthalpies de formations des composés définis.			
Composé	Enthalpies de formation (kJ/mole d'atomes)			
Au ₄ Sc	-53.9			
Au ₃ Sc	-63.3			
Au_2Sc	-80.1			
AuSc	-78.8			
AuSc ₂	-63.7			

La figure II.4 représente l'état de base formé par les enthalpies de formation calculées. La figure II.4 montre que les composés étudiés sont tous stables à 0K.



FIG. II.4. - Enthalpies de formation des composés du système Au-Sc

II.3.4. Conclusion

A l'aide des calculs ab initio par la méthode DFT, nous avons étudié l'état fondamental du système Au-Sc. Nous avons calculé les enthalpies de formation de cinq composés rapportés dans le diagramme de phase (Au₄Sc, Au₃Sc, Au₂Sc, AuSc et AuSc₂). L'état fondamental établi montre que les composés déjà cités sont stables à 0K.

Références :

[1]. N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett et G.E. Matthews. Computer Physics Communications, vol. 135, no. 3, pages 329–347, 2001M.

[2]. M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah et X. Gonze. Comput. Mat. Science, vol. 42, page 337, 2008.

[3]. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y.Pouillon, R. Caracas,
F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M.Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V.
Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann et D.C. Allan. Z.
Kristallogr., vol. 220, pages 558–562, 2005.

[4]. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, , S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah et J.W. Zwanziger. Computer Phys. Comm, vol. 180, pages 2582–2615, 2009.

[5]. J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. Phy. Rev. Lett., vol. 77, page 3865, (1996).

[6]. N. Marzari. Ab-initio Molecular Dynamics for Metallic Systems. PhD thesis, University of Cambridge, 1996.

[7]. F. D. Murnaghan. Am. J. Math., vol. 49, page 235, 1937.

- [8]. A. Pelton, Bull. Alloy Phase Diagr. 7 (1986) 139.
- [9]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 196 (1993) 187.
- [10]. U. Zachwieja, Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993) 1095.

[11]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 199 (1993) 115.

[12]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 206 (1994) 277.

[13]. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery. Numerical recipes the art of scientific computing. Cambridge University Press, third édition, 2007.

[14]. Hsueh-Hui Kuo, Maxwell C. Shapiro, Scott C. Riggs and Ian R. Fisher. Measurement of the elastoresistivity coefficients of the underdoped iron arsenide $Ba(Fe_{0.975}Co_{0.025})_2As_2$.

[15]. C. Kittel. Introduction to solid state physics. Wiley, seventh édition, (1996).

[16]. Z. J. Wu, E.-J. Zhao, H.-P. Xiang, X.-F. Hao, X.-J. Liu and J. Meng, Phys. Rev. B 76 (2007) 054115.

[17]. A. Palenzona, R Manfrinetti. Journal of Alloys and Compounds 257 (1997) 224-226.

[18]. O.D. McMasters, K.A. Gschneidner, Jr., G. Bruzzone, A. Palenzona, J. Less-Common Met. 25 (1971) 135.

[19]. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian and L. Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams (ASM, Materials Park, OH, USA, 1990.

[20]. A.T. Aldred, Trans. Metall. Soc. AIME 224 (1962) 1082.

[21]. H. Reule, S. Steeb, J. Less-Common Met. (1971) 24, 108-112.

[22]. A.E. Dwight, J.W. Downey, R.A. Jr. Conner, Acta Crystallogr. (1967) 22, 745-747.

[23]. A.T. Aldred, Trans. Metall. Soc. AIME (1962) 224, 1082-1083.

Deuxième partie

Élaboration des diagrammes de phases par la méthode CALPHAD

CHAPITRE 1 Généralités sur les diagrammes de phases

I.1. Notions générales :

Les matériaux purs ont souvent des propriétés technologiques peu intéressantes. Ainsi, les semi-conducteurs, comme le silicium, n'acquièrent des propriétés intéressantes pour l'électronique que par l'introduction contrôlée de petites quantités d'un élément dopant étranger. Sans celui-ci, le silicium se comporte comme un matériau isolant.

La plupart des matériaux sont des *mélanges d'atomes ou de molécules* de nature différente. Dans certains cas, les constituants (atomes ou molécules) du matériau sont solubles en toute proportion et les mélanges sont homogènes. Dans d'autres cas, les constituants ne sont que partiellement miscibles. Le *matériau contient alors plusieurs phases de composition et structure différentes*. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques techniques des matériaux. Les *diagrammes de phases* constituent la base pour *analyser la formation des microstructures*. Ils définissent d'une façon simple les états d'équilibre entre les phases.

I.1.1. Alliages :

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique, un *alliage* est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion, qui est actuellement en pleine évolution, est progressivement étendue aux autres matériaux (céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une *combinaison d'atomes, d'ions, ou de molécules pour former un matériau* dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

Un alliage est généralement composé de plusieurs *phases* de taille microscopique ayant une composition et une structure différente qui contribuent de manière synergique aux propriétés du matériau. Un exemple bien connu d'un *alliage métallique* à deux phases est celui des aciers au carbone. Si on prend comme exemple un mélange de 99.2% Fe et 0.8% C (% pds), on obtient un matériau dont les grains sont formés de lamelles minces alternées de Fe_{α} ductile et de carbure de fer Fe₃C dur qui constituent les deux phases du matériau (Fig. I.1). L'ensemble peut donner naissance à un acier à haute résistance mécanique (câble de téléphérique par exemple). L'aluminium, un autre exemple, est utilisé en aéronautique. Pour le durcir on l'allie à des éléments tels que le cuivre, le zinc et le magnésium qui forment des composés intermétalliques qui se précipitent dans la matrice sous forme de particules.



FIG. I.1 Microstructure d'un acier au carbone (0,8% pds C) vue au microscope optique. Celle-ci est formée de lamelles de Fe_{α} et de Fe₃C. L'ensemble est appelé *perlite* [1].

Dans le domaine des *céramiques*, une combinaison de quatre éléments (par exemple Si, Al, O, N) donne des alliages du type «Sialon» constitués de deux composés chimiques différents, Si₃N₄ et Al₂O₃. Ces matériaux, qui constituent le domaine des céramiques avancées, sont destinés à remplacer dans le futur certains alliages métalliques pour les utilisations à haute température [1].

I.1.2. Les phases et leurs constituants :

Chaque matériau est constitué d'un grand nombre d'atomes ($\sim 10^{23}$ par cm³) ou de molécules. Les éléments chimiques dans le cas des métaux, les molécules dans le cas des polymères et les composés chimiques formant les céramiques, sont appelés *constituants*.

Quelques exemples devraient aider à clarifier les concepts. Le Cu pur, qui forme une seule phase, n'est pas un alliage. Le Cu pur a une conductivité électrique très élevée, mais sa résistance mécanique n'est pas suffisante lorsque les contraintes mécaniques sont élevées. Pour le durcir, on ajoute un autre constituant, le Sn par exemple, mais cette augmentation des propriétés mécaniques se fait au détriment de la conductivité électrique qui diminue. En ajoutant une certaine quantité de Sn au Cu, on obtient un bronze qui est un alliage constitué de deux phases: Cu + Cu_xSn_y.

Un alliage pour burins de coupe «métal dur» contient normalement trois constituants, Co, W et C, formant deux phases: le carbure de tungstène (WC), présent sous forme de grains, et le métal Co, qui constitue la matrice ductile liant les grains de carbure durs et fragiles [1,2].

Le rubis utilise pour la construction des lasers est un *alliage* monocristallin de Al_2O_3 (saphir) et de 0,05 pour-cent de Cr_2O_3 . La couleur rouge caractéristique de ce cristal est due à la présence d'ions Cr^{3+} dispersés dans le cristal de saphir sous forme de solution solide. Dans ce cas, l'alliage ne comporte qu'une seule phase bien qu'ayant deux constituants.

Un *alliage* est donc, en général, composé de deux ou de plusieurs constituants et comporte une ou plusieurs phases. Une *phase* est une partie du système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline ou amorphe...) sont fixées. Dans un *système en équilibre*, chaque phase a une composition fixée qui est homogène dans toute son étendue. Dans les systèmes hors d'équilibre, très fréquemment rencontrés dans les matériaux, la composition peut varier en fonction du temps et de la localisation à l'intérieur du matériau considéré. Chaque phase est séparée des autres phases du système par une interface. Les phases amorphes et cristallines se distinguent par leurs arrangements atomiques différents. Dans la même optique, l'élément fer (Fe) peut exister à l'état de vapeur, de liquide, de cristal cubique à faces centrées ou de cristal cubique centre, ce qui représente quatre phases différentes. A des pressions très élevées, comme celles existant à l'intérieur du globe terrestre, le fer forme également un cristal hexagonal.

I.1.3. Solutions solides :

L'expérience quotidienne permet de comprendre, de manière intuitive, le phénomène de dissolution des substances solides dans les solvants. Quoique plus difficile à saisir, la notion de solubilité d'un solide dans un autre solide est un cas entièrement analogue. Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme une *solution solide* dont l'élément mineur est le *soluté*. Dans le cas de solution solide *cristalline*, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition chimique globale soit différente. Il existe des solutions solides d'insertion et des solutions solides de substitution. L'intervalle de concentration dans lequel la solution est stable est appelé *domaine de solubilité*.

Dans certains cas, les constituants A et B de l'alliage A-B possèdent la même structure cristalline. La solubilité de A dans B, ou de B dans A peut être totale. Il n'existe alors qu'une seule phase solide. C'est le cas du système Ni-Cu qui est soluble en toute proportion et qui conserve la même structure cristalline (phase *cfc*), bien que la distance des atomes dans la maille varie légèrement avec la composition en raison des rayons atomiques légèrement différents du cuivre et du nickel. Lorsque les rayons atomiques diffèrent trop, l'identité des réseaux de deux constituants n'est plus suffisante pour assurer une solubilité complète. Dans ce cas, la solubilité est *limitée*.

On observe également une solubilité limitée lorsque la structure cristalline des deux constituants est différente, car il ne peut pas y avoir une transition continue d'une structure cristalline à une autre. On observe également une solubilité limitée lorsque les constituants de l'alliage ont une forte tendance à se lier chimiquement. Dans ce cas, A et B forment des composés intermédiaires avec une stœchiométrie (composition atomique) définie, comme dans le cas de la phase Al_2Cu . On parle alors de *phases intermédiaires* ou *composés*. (Fig. I.2. phase β).



FIG. I.2 Deux phases à structure cristalline cubique: la phase α est une solution de substitution d'atomes B dans un cristal d'atomes A. La phase β est un composé intermétallique du type AB [1].

Dans les *céramiques* on trouve les mêmes types de comportements que dans les métaux, bien que leur structure soit plus complexe. Il n'existe pas, à notre connaissance, de solutions solides cristallines de *polymères*, ou de polymères et de petites molécules organiques. A l'état vitreux et liquide, par contre, les polymères et les petites molécules forment, dans un grand nombre de cas, des solutions. Ainsi, le PVC dissout des liquides organiques peu volatils de masse moléculaire voisine de 500 que l'on appelle plastifiants. Par contre, les polymères amorphes sont très peu compatibles entre eux et ils ne forment que très rarement des solutions à l'état solide vitreux et à l'état fondu. Un exemple industrialisé de polymères compatibles est constitué par le Noryl[®] qui est un mélange (alliage) de polystyrène et de poly (oxy (2, 6-dimethyl)1,4 phenylene) en proportion variable.

I.1.4. Interfaces entre phases :

Une phase occupe un volume déterminé, limite dans l'espace par une *interface* qui la sépare d'une autre phase (Fig. I.2.). Les *joints de grains* constituent un *type particulier*

d'interface puisqu'ils marquent la limite entre deux grains cristallins d'une même composition et d'une même structure, mais d'orientation différente. D'une manière générale, la *création d'une interface* est un processus qui exige un certain travail et qui est défavorisé du point de vue de la thermodynamique. La présence d'interfaces augmente donc l'enthalpie libre d'un matériau (Fig. I.3.). D'une manière générale, les systèmes à grains fins (ou particules fines) qui sont caractérisés par la présence de nombreuses interfaces, possèdent une enthalpie libre supérieure à celle des systèmes à gros grains. A température élevée, on observe une tendance au grossissement des grains qui va de pair avec une diminution de l'enthalpie libre. Ce phénomène est appelé *maturation* de la microstructure.



FIG. I.3 Variation schématique de l'enthalpie libre *G* d'un système lorsqu'on passe d'une phase α à une phase β via une interface d'épaisseur Δl de l'ordre de quelques diamètres atomiques. Si le système est à l'équilibre $\Delta G = 0$, d'où $G_{\alpha} = G_{\beta}$ [1].

Du point de vue thermodynamique, on caractérise l'interface par son énergie spécifique interfaciale γ [Jm⁻²], qui, sous certaines conditions, peut être assimilée à une tension interfaciale [Nm⁻¹]. L'énergie spécifique interfaciale est indépendante de l'aire de l'interface. Elle peut être déterminée en mesurant le travail nécessaire à la création d'une interface unitaire. Il faut noter que la création d'interfaces entre des **phases** condensées, c'est-à-dire entre phases liquides ou solides, est un phénomène qui élève l'enthalpie libre du système. Lorsque la phase condensée est en contact avec un gaz, on

parle alors d'*énergie de surface*. L'énergie d'interface ou de surface joue un rôle capital dans les transformations de phases, ainsi que dans le phénomène de rupture.

I.2. Systèmes à un constituant :

I.2.1. Diagramme de phases d'une substance pure cristallisable :

Toute substance peut en principe exister sous trois états physiques distincts: solide cristallin, liquide ou gaz. Une substance pure peut en principe exister sous ces trois formes en fonction de la température et de la pression. Un schéma du diagramme d'équilibre des phases d'une substance pure est représenté à la figure 5.4. On observe que le diagramme de phases est divisé en trois zones correspondant au domaine de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur. Les courbes délimitant les domaines déterminent les températures où deux phases coexistent. Les trois courbes se rencontrent au point triple T' qui correspond à un état ou trois phases coexistent à l'équilibre: le solide cristallin, le liquide et la vapeur. Au point critique C, liquide et vapeur deviennent indiscernables. Au-dessus de la température critique, un gaz n'est plus liquéfiable. Lorsqu'on augmente la pression, la densité augmente considérablement et atteint des valeurs proches de celles des liquides. Dans ces conditions, les gaz supercritiques se comportent comme des solvants. Ainsi, le polyéthylène est synthétisé dans l'éthylène supercritique à une température voisine de 250 °C et sous une pression supérieure à 200 MPa. Le polyéthylène se dissout dans l'éthylène supercritique. Généralement, le point de fusion augmente très peu avec la pression ($dTm/dP \sim 1K/kbar$). Il existe quelques substances comme l'eau, le Bi et le Ga qui augmentent de volume lors de la cristallisation. Dans ce cas, on observe un abaissement du point de fusion lorsqu'on élève la pression. Notons que, de toute façon, la *pression* a peu d'influence sur les équilibres entre phases condensées (c'est-à-dire liquides ou solides), c'est pourquoi on peut négliger son influence dans la plupart des cas.


FIG. I.4. Diagramme d'équilibre de phases d'une substance pure montrant les domaines de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur. T' = point triple, C=point critique, $Tm(P_1)$ =température de fusion à la pression P_1 et T_v (P_1)=température de vaporisation à pression P_1 [1].

La *règle des phases* de Gibbs permet de déterminer le *nombre de phases p* présentes dans un système en équilibre. Celle-ci peut s'écrire :

$$p + f = n + 2$$
 (1.1)

Dans cette équation n représente le *nombre de constituants* du système. Si on considère un système en équilibre, il y a en tout n + 1 variables qui doivent être déterminées (n - 1fractions molaires, T et P). Un certain nombre de ces variables peut être fixé arbitrairement sans changer l'état physique du système. C'est ce qu'on appelle le *nombre de degrés de liberté* ou la *variance* f du système. Dans les systèmes où la pression est fixée, la variance est automatiquement réduite d'une unité:

$$p + f = n + 1 (P = cste)$$
 (1.2)

Appliquons la règle des phases au diagramme d'équilibre d'une substance pure (fig. I.4). Pour une substance pure, n = 1 dans l'équation (1.1). On calcule la somme de la

variance f et du nombre de phases p, est toujours égale à trois. En d'autres termes la variance d'un système constitué d'une substance pure et comportant trois phases en équilibre, est égale à zéro. Il n'existe donc dans le diagramme d'équilibre qu'un seul point (le point triple T' caractérisé par une valeur unique de P et de T) qui correspond à un équilibre triphasé. Les courbes OT', T'B, et T'C de la figure 4.4 permettent de déterminer les températures et les pressions auxquelles deux phases peuvent coexister. Dans ce cas, la variance f est unitaire, c'est-à-dire que pour les points du système situés sur une de ces trois courbes, on peut choisir librement, soit la température, soit la pression (la seconde variable étant fixée par le choix de la première). Les domaines entre les courbes (OT'-T'B, T'B-T'C par exemple) constituent des régions du diagramme de phases où il n'existe qu'une seule phase en équilibre. Dans ce cas, la variance f = 2 et l'on peut sélectionner dans certaines limites, de manière indépendante, la température et la pression.

L'enthalpie libre G d'une phase est reliée à son enthalpie H et à son entropie S par la relation thermodynamique bien connue:

$$G = H - TS \tag{1.3}$$

Comme l'entropie S des phases moins ordonnées est plus élevée, leur enthalpie libre G diminue plus rapidement avec la température que celle des phases plus ordonnées. C'est la raison pour laquelle l'enthalpie libre d'un cristal (fig. I.5) varie moins rapidement que l'enthalpie libre d'un liquide. Celle-ci, à son tour, varie plus lentement que l'enthalpie libre d'un gaz qui correspond à un état désordonne de la matière.

Les différentes courbes de variations d'enthalpie libre molaire reprises à la figure I.5, se recoupent en deux points A et B qui correspondent, à *P* constante, à des températures où la phase solide et la phase liquide (A) et les phases liquides et gazeuses (B) coexistent. Ces deux points A et B, où les enthalpies libres du cristal et du liquide, et du liquide et de la vapeur sont respectivement égales, définissent donc les températures de fusion T_m et d'ébullition T_{ν} . La phase la plus stable possède toujours l'enthalpie libre la plus petite. Le point C marquerait une transition entre le solide cristallin et l'état gazeux. Au point triple, les trois courbes de variation d'enthalpie libre se recoupent en un point où A, B et C se confondent, ce qui détermine de manière univoque la température et la pression du point triple.

A pression constante, deux phases en équilibre possèdent donc la même enthalpie libre molaire. C'est en égalant les enthalpies libres que l'on détermine, à pression constante, les températures d'équilibre de phases [1,3].



FIG. I.5 Variation à pression constante de l'enthalpie libre des trois phases stables d'une substance pure A en fonction de la température. Le point A correspond au point de fusion T_m , B au point d'ébullition T_ν , et C a une transition hypothétique entre le solide et la vapeur. La partie supérieure des courbes indiquées en traits maigres correspond à des états thermodynamiques hors d'équilibre [1].

De nombreuses substances pures existent sous plusieurs formes cristallines. Ce phénomène s'appelle *allotropie* ou *polymorphisme*. Un cas très important pour la science des matériaux est celui du fer qui existe à pression atmosphérique sous une forme cubique centrée (fer α ou δ = ferrite), ou sous la forme d'une structure cubique à faces centrées (fer γ = austenite) suivant les conditions de température.

I.3. Equilibre de phases dans les systèmes binaires :

I.3.1. Miscibilité de deux constituants :

Nous examinerons dans ce qui suit les conditions dans lesquelles un *mélange de deux constituants* en équilibre forme une solution (solide ou liquide), ou existe sous la forme de deux phases solides ou liquides distinctes.

On a représenté à la figure I.6 la variation de l'enthalpie libre de mélange G_m pour une phase α à température et à pression constantes en fonction de la composition. Les valeurs de G_m^a à $X_B = 0$ et $X_B = 1$ correspondent respectivement à l'enthalpie libre des constituants A et B purs. Cette grandeur thermodynamique varie avec la température comme cela est indiqué en (I.1.5).



FIG. I.6 Variation de l'enthalpie libre de mélange G_m pour une phase α à *T* et *P* constantes en fonction de la fraction molaire de l'élément B [1].

Lorsque le système A-B comporte deux phases dont l'une (α) est solide et l'autre (l) est liquide, on obtient deux courbes (une pour chaque phase) de variation de l'enthalpie *G* (fig. I.6(a)) en fonction de la fraction molaire X_B . On remarque que l'allure des deux courbes d'enthalpie libre est similaire. La forme de la courbe ainsi que les valeurs de l'enthalpie libre des constituants purs ($X_B = 0$ ou $X_B = 1$) varient avec la température. En examinant la figure I.6(a), on observe que pour des concentrations inferieures à X_0 , l'enthalpie libre du solide α est inférieure à celle du liquide *l*. Pour des concentrations supérieures à X_0 , c'est l'inverse qui se produit ($G_m^l < G_m^{\alpha}$). Comme à T et P constants, les systèmes les plus stables sont ceux dont l'enthalpie libre est la plus petite, le cristal α est plus stable que le liquide l aux concentrations X_B comprises entre 0 et X_0 . Entre X_0 et l'unité c'est l'inverse qui se produit, c'est la phase liquide l qui est favorisée.

Au voisinage de la concentration en X_0 , il y a cependant une possibilité complémentaire de diminuer l'enthalpie libre de mélange G_m , et d'arriver à un système plus stable (fig. I.6(b)). Ainsi, en effectuant un mélange des deux phases α et l dans des concentrations globales comprises entre les valeurs X_e^{α} et X_e^l données par la tangente commune aux deux courbes, on obtient un système biphasé encore plus stable que ceux formes par les deux phases α ou l prises isolement. Pour les concentrations globales Xtelles que $X_e^{\alpha} \leq X \leq X_e^l$, le système le plus stable est formé d'un mélange de deux phases, de composition respective X_e^{α} et X_e^l , prises dans des proportions telles que la composition globale du système soit donnée par X, c'est-à-dire que la relation suivante soit satisfaite:

$$X_e^{\alpha} f_{\alpha} + X_e^l f_l = X \tag{1.4}$$

Pour le *système binaire* repris à la figure I.6, on trouve, pour une pression et une température considérées, *trois régions de concentrations distinctes*: pour $0 < X < X_e^{\alpha}$, le cristal α constitue la phase la plus stable (région homogène). C'est celle qui est effectivement observée à l'équilibre. Si $X_e^l < X < 1$, c'est la phase liquide la seule phase stable. Entre les concentrations $X_e^{\alpha} \leq X \leq X_e^l$, on trouve un mélange hétérogène de deux phases, l'une est constituée par le solide α et l'autre par le liquide *l* qui sont en équilibre thermodynamique. La généralisation du concept développé ici va nous permettre de construire *un diagramme d'équilibre de phases* appelé aussi *diagramme de phases*.



FIG. I.6 Variation à *T* et *P* constants de l'enthalpie libre molaire *G* d'un système binaire: (a) enthalpie libre de mélange d'un système binaire A, B contenant une phase solide α et une phase liquide *l*. Les fonctions G_m^{α} et G_m^l , qui donnent respectivement les variations de l'enthalpie libre des phases α et de *l*, se coupent en G_0 qui correspond à la concentration *X*0; (b) partie du diagramme correspondant au mélange hétérogène (X_e^{α} et X_e^l) [1].

Le diagramme d'équilibre de phases (à *P* constant) des constituants A et B, solubles en toute proportion à l'état solide et à l'état liquide, est représenté à la figure I.7 (g). Celleci indique qu'à basse température, c'est la phase cristalline α qui est la plus stable, tandis qu'à haute température, c'est la phase liquide qui devient stable. Dans le domaine de température compris entre les points de fusion T_A et T_B des constituants purs, on a la formation d'un domaine en forme de «fuseau» (en hachure à la fig. I.7 (g)) où le système se présente sous une forme biphasique constituée d'une phase α et du liquide *l*.



FIG. I.7 Système binaire formé de deux constituants A et B totalement miscibles. Variation de l'enthalpie libre de mélange du système (a à f) et diagramme d'équilibre de phases (g) [1].

Les concentrations marquant la limite entre le domaine biphasique et la phase liquide, d'une part (courbe *liquidus*), et celles marquant la limite entre la phase solide α et le domaine biphasique (courbe *solidus*), d'autre part, sont déterminées en construisant, comme à la figure 4.6, la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre G_m^{α} et G_m^l . Cela est aussi schématisé aux figures I.7(c) et (d). On remarque également (fig. I.7(b) et (e)) qu'au point de fusion des composants A et B purs, G_m^{α} et G_m^l sont égaux, c'est-àdire qu'a T_A on a $G_A^l = G_A^{\alpha}$ et à T_B , on a $G_B^l = G_B^{\alpha}$.

Pour comprendre les variations de miscibilité importantes que l'on observe pour certains systèmes binaires, il faut étudier de manière plus approfondie les variations de la forme des courbes d'enthalpie libre de mélange $G_m(X)$. Dans l'exemple de la figure I.7, la forme des courbes $G_m(X)$ varie très peu avec T. Il existe d'autres systèmes ou l'allure de ces courbes varie de manière considérable avec la temperature. C'est le cas en particulier des courbes $G_m(X)$ reportées à la figure 4.8 pour un système binaire présentant une *lacune de miscibilité*.

On note à la figure I.8 que $G_m(X_B)$ augmente lorsque la température diminue. Cette observation est à mettre en relation avec l'expression de l'enthalpie libre G. A la température critique T_c , il y a formation d'un point à courbure nulle dans la courbe de la fonction $G_m(X_B)$. Aux températures inferieures à T_c , il existe dans $G_m(X_B)$ un maximum qui est situé entre deux minima. A $T < T_c$ la phase unique de structure α se scinde en deux phases de même structure α mais de composition différente, donnée à la figure I.8 par α_1 et α_2 (à T_1) et α'_1 et α'_2 (à T_2). Les compositions de α_1 et α_2 sont déterminées à chaque température en fonction de la tangente commune aux courbes de la figure I.8(a). Le diagramme de phases de la figure I.8(b) représenté la limite de stabilité de la phase α en fonction de T. Si $T > T_c$, la solubilité de A et de B dans α est complète. A $T < T_c$ on observe la formation d'une lacune de miscibilité qui est hachurée sur le diagramme de phase. Dans ce domaine, le système biphasé est plus stable que le système monophasé.



FIG. I.8 Formation d'une lacune de miscibilité: (a) variation de l'enthalpie libre de mélange d'un système formé de deux constituants A et B présentant une lacune de miscibilité; (b) diagramme d'équilibre de phases [1].

Un *diagramme d'équilibre* permet non seulement de déterminer la limite de solubilité des éléments en fonction de la température ainsi que les domaines de coexistence de deux phases, mais également de *calculer les quantités relatives des phases en équilibre isotherme*. Dans ce contexte il faut souligner que *la lecture d'un diagramme de phases doit toujours se faire de façon isotherme, c'est-à-dire selon des lignes parallèles à l'axe des concentrations*.

A la figure I.9, on a repris le diagramme en fuseau pour le système Ni–Cu qui est miscible en toute proportion. A l'encart (b) de la figure I.9, qui donne à une échelle plus grande une portion du diagramme en fuseau, on montre comment on détermine les quantités relatives des phases en équilibre en appliquant la *règle dite des segments inverses* à *T*' et à *X*. En notant que $f_{\alpha} + f_{l} = 1$, on démontre aisément au départ de l'équation (1.4) que les fractions des phases α et *l* sont données respectivement par:

$$f_{\alpha} = \frac{b}{a+b} \ et \ f_l = \frac{a}{a+b} \tag{1.4}$$

Lorsque la concentration est donnée en fractions molaires, celles-ci sont convertibles en *fractions volumiques* connaissant le volume molaire des constituants.



FIG. I.9 Détermination de la quantité relative des phases par la règle de segments inverses: (a) diagramme d'équilibre Ni–Cu. En (b), un agrandissement montre le principe de la règle des segments inverses [1].

I.3.2. Diagrammes de phases à solubilité complète - Analyse

thermique :

Le diagramme de phases le plus simple est celui où les deux constituants A et B sont miscibles en toute proportion aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Le nombre de systèmes binaires formant une seule phase cristalline à l'état solide est relativement limite. Dans le cas des *métaux*, les conditions qui permettent de prévoir si deux

éléments métalliques sont aptes à former une solution solide, sont définies par les *règles de Hume-Rothery*.

Pour que deux éléments puissent former une solution solide dans tout le domaine des concentrations, il est indispensable:

- qu'ils cristallisent suivant le même système cristallin;
- que la taille des atomes ne diffère pas de plus de 15%;
- que les éléments aient la même valence;

Les *règles de Hume-Rothery* ne sont pas des lois absolues. Elles constituent néanmoins un outil très utile pour prévoir les possibilités de solubilité de deux éléments. Les systèmes Ni-Cu (fig. I.9) et Au-Ag constituent deux exemples ou les règles sont applicables.

Les règles de Hume-Rothery sont également utilisées pour les *alliages céramiques*. Ainsi l'alliage céramique MgO-NiO forme également un système complètement miscible obéissant aux règles de Hume-Rothery. Ces deux oxydes cristallisent suivant un système cubique à faces centrées, les nœuds du réseau étant occupés par les anions oxygènes. Les cations Mg et Ni occupent des sites interstitiels qui sont de taille suffisante pour accueillir indifféremment l'un ou l'autre cation.

La *construction des diagrammes de phases* peut se faire au départ des courbes de refroidissement (analyse thermique). Dans ce type de manipulation, on mesure, à l'aide d'un thermocouple, l'évolution de la température du système en fonction du temps pendant le refroidissement ou la réchauffe. Toute variation discontinue de l'enthalpie liée à un changement de phase (diminution ou augmentation d'enthalpie), qui se marque par une libération ou une absorption de chaleur latente, entraine un changement de la pente de la courbe de refroidissement ou de réchauffe. (On utilise aussi pour la construction des diagrammes de phases, la microcalorimétrie différentielle (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry-DSC) où l'on enregistre les variations d'enthalpie ou de capacité calorifique vis-à-vis d'une référence connue. La DSC est une méthode plus sophistiquée et plus sensible.

En utilisant des vitesses de refroidissement très lentes, on réduit au maximum l'influence des phénomènes cinétiques, c'est-à-dire des effets liés à la vitesse de formation des phases. Tout au moins pour les liquides et dans le cas de systèmes se transformant rapidement (les métaux par exemple), les températures de transformation déterminées par analyse thermique sont pratiquement égales aux températures de transformation thermodynamique. On peut ainsi, dans un grand nombre de cas, déterminer les diagrammes d'équilibre en observant le ralentissement du refroidissement lorsque la transformation étudiée se produit (transformations exothermiques: solidification, précipitation à l'état solide,…).

On met par exemple en évidence, par analyse thermique, le passage de l'état liquide à l'état cristallin dans les alliages métalliques (fig. I.10). Pour une substance pure, il se produit un palier dans la courbe de refroidissement car la diminution d'enthalpie (apparition de la chaleur latente) se produit à une seule température (T_m). Pour les alliages, on n'observe généralement pas de palier dans la courbe de refroidissement mais un ralentissement du refroidissement plus ou moins prononcé entre les températures limites du liquidus et du solidus.



FIG. I.10 Relation entre les courbes d'analyse thermique et le diagramme d'équilibre de phases dans le cas d'un système binaire complètement miscible (a); courbes d'analyse thermique (b); diagramme température, temps, composition (c). La courbe de refroidissement ne montre pas de palier pendant le changement de phase en raison de l'existence d'un intervalle de transformation $l-\alpha$ (d'après Eisenstadt, 1971) [1].

I.3.3. Miscibilité partielle à l'état solide: système à point de fusion minimum :

Lorsque le diagramme de variation d'enthalpie libre de la phase cristalline en fonction de la composition possède deux minima séparés par un maximum (fig. I.8), le diagramme de phases correspondant présente à l'état solide une *lacune de miscibilité*. Dans ce cas, on n'observe en général que la courbe d'équilibre solide-liquide comporte un point de fusion minimum. Les courbes de liquidus et de solidus présentent alors un point de contact intermédiaire ayant une tangente horizontale (système Au-Ni) (fig. I.11). A la concentration X_m , la solution solide et la solution liquide ont la même composition, la température du liquidus est la même que la température du solidus et la courbe d'analyse thermique, qui est caractérisée par un plateau, est semblable à celle des corps purs.



FIG. I.11 Diagramme de phases du système or-nickel présentant un point de fusion minimum et une lacune de miscibilité à l'état solide. Notons qu'au minimum, les températures du liquidus et du solidus sont identiques [1].

Dans les systèmes similaires à ceux décrits à la figure I.11, il apparait souvent une lacune de miscibilité qui représente un domaine de séparation de phases. Dans ces systèmes complètement solubles (à l'état solide avec une seule phase α) à *T* élevée, il se

forme généralement au refroidissement deux phases α_1 et α_2 ayant la même structure cristalline.

Fréquemment, il se forme dans des mélanges binaires (à l'état solide), deux types de solutions α et β caractérisées chacune par des structures cristallines différentes. Dans chacune des phases, la solubilité mutuelle de A dans B, et de B dans A, est limitée. Ainsi, la solution α est stable pour A pur et pour les faibles concentrations de B dans A, et la solution β pour B pur et pour les faibles concentrations de A dans B. Ces deux domaines sont séparés par une région biphasée $\alpha + \beta$. Si le point de fusion des phases α et β est abaissé par la présence de l'autre élément, on obtient un *diagramme eutectique*. La construction de ce diagramme de phases est schématisée à la figure I.12. A la temperature eutectique, $T_{\rm E}$, trois domaines biphasés s'interpénètrent : a) Le fuseau (α +l) qui est situé entre le point de fusion du constituant A (T_A) ayant une structure α stable et celui du constituant B (T'_B) ayant la même structure α qui correspond cette fois à un état métastable et qui est caractérisé par $T'_B < T_B$. b) Le fuseau ($\beta + l$) qui est situé entre le point de fusion $T_{\rm B}$ du constituant B ayant une structure β stable et le point de fusion (T'_A) qui correspond pour le constituant A à une structure métastable β et qui est caractérisé par $T'_A < T_A$. c) La région biphasée déterminée par les deux lignes de solubilité maximale de B dans α et de A dans β .

A la température T_E et a la composition X_E , trois phases sont en équilibre : les solutions solides α_E et β_E , la solution liquide l_E . Comme la pression est fixée et que le nombre de constituants du système est égal à 2, on calcule au départ de l'équation I.2 une variance égale à zéro. Le point eutectique (T_E , X_E) est donc unique pour le système considéré qui ne comporte que trois phases en équilibre et dont on a fixé la pression, ce qui est pratiquement toujours le cas lorsqu'on étudie les diagrammes d'équilibre des phases condensées.



FIG. I.12 Construction d'un diagramme eutectique pour deux constituants A et B cristallisant suivant deux structures cristallines différentes α et β : (a) représente le diagramme en fuseau des constituants A et B cristallisant suivant la structure α ; (b) représente le diagramme en fuseau des

constituants A et B cristallisant suivant la structure β ; (c) les domaines de solubilité des

solutions solides B dans A suivant la structure α et de A dans B suivant la structure β . On remarque qu'une partie de ces diagrammes est métastable (indiqué en tireté), c'est-à-dire que T_A $> T_{A'}$ et $T_B > T_{B'}$; (d) combinaison des diagrammes d'équilibre a, b et c (parties stables seules) pour former le diagramme d'équilibre de phases de l'eutectique; (e) équilibre à trois phases à la température eutectique: $l_E = \alpha_E + \beta_E [1]$. Le système argent-cuivre constitue un exemple de système eutectique (fig. I.13). On observe que les diagrammes d'analyse thermique des compositions 1 et 4 des constituants purs et de l'alliage eutectique sont du même type, c'est-à-dire qu'ils comportent un arrêt durant toute la transformation. Les courbes de refroidissement de la Composition 2 situées en dehors du plateau eutectique ne présentent qu'un ralentissement de refroidissement comme dans l'exemple 2 de la figure I.10(b). Pour les compositions situées entre les points de solubilité maximale de phases α et β , les courbes de refroidissement présentent, après un ralentissement du refroidissement, un arrêt de durée variable pendant lequel le liquide résiduel se transforme en un solide biphasé eutectique.



FIG. I.13 Exemple d'un alliage formant un eutectique : (a) le diagramme d'équilibre de phases du système argent-cuivre, et (b) les courbes d'analyse thermique 1-5 repérées sur le diagramme d'équilibre. (1): polycristal de α pur; (2): polycristal de solution solide α ; (3) solution solide de cristaux α entourés de l'eutectique biphasé ($\alpha + \beta$); (4) polycristal eutectique ($\alpha + \beta$); (5) solution solide de cristaux β entoures de l'eutectique biphasé ($\alpha+\beta$) [1].

Lorsque les fuseaux caractérisant les équilibres liquide-solide α , et liquide-solide β , sont inclinés de manière similaire par rapport à l'axe des concentrations, on a affaire à un *diagramme péritectique* [1,3]. La construction du diagramme de phases, schématisée à la figure 4.14, est analogue à celle du diagramme eutectique de la figure I.12. A la composition P, il existe à T_p trois phases en équilibre : la solution solide α , la solution solide β et la solution liquide *l*, et en accord avec la règle des phases et en considérant de nouveau que la pression est fixée, on calcule encore ici une variance nulle pour le point péritectique P. On retrouve un exemple d'un système binaire péritectique dans le diagramme fer-carbone, proche du point de fusion du fer.



FIG. I.14 Diagramme binaire avec point péritectique construit au départ des diagrammes de phases correspondant aux différents équilibres envisageables (a à c). Le diagramme péritectique (d) s'obtient en combinant, comme à la figure 4.12, les trois diagrammes (a), (b) et (c). (e) Equilibre à trois phases à la température péritectique $T_P: l_P + \alpha_P = \beta_P [1].$

I.3.4. Systèmes comportant des phases intermédiaires :

Il apparait dans certains diagrammes d'équilibre des *composés intermédiaires* (appelés intermétalliques dans le cas des métaux), ayant une composition chimique bien déterminée. Dans le cas du diagramme de phases du *système cuivre-magnésium* par exemple (fig. I.15), on note la formation de deux composés intermétalliques de formule MgCu₂ et Mg₂Cu. Ces composés intermétalliques, qui n'existent qu'à l'état solide, possèdent une structure cristallographique bien déterminée et généralement complexe. Nous avons, à titre d'exemple, représenté la structure de MgCu₂ à la figure I.16.



FIG. I.15 Diagramme d'équilibre de phases du système cuivre-magnésium avec formation de deux composés intermétalliques, MgCu₂ et Mg₂Cu. La concentration X_{Mg} est donnée en fraction molaire [1].

Il y a également formation de *composés intermédiaires* dans les cas de certaines *céramiques* qui représentent déjà elles-mêmes des composés chimiques ayant une composition bien déterminée. Ainsi MgO et SiO₂ forment deux produits stables (système ternaire): la forsterite (Mg₂SiO₄) et l'enstatite (MgSiO₃).

Dans le diagramme cuivre-magnésium (fig. I.15), on note la présence successive de trois diagrammes eutectiques distincts entre Cu et $MgCu_2$, entre $MgCu_2$ et Mg_2Cu , et entre Mg_2Cu et Mg. Cette façon de décomposer les diagrammes de phases complexes en une suite de diagrammes simples les rend beaucoup plus faciles à analyser.

Par exemple, quand on a affaire à des alliages riches en Cu ($0 < X_{Mg} < 0,33$), on ne considère que la partie eutectique Cu-MgCu₂. Les autres eutectiques n'interviennent pas dans cette gamme de concentrations. Le même raisonnement est valable pour les autres régions du diagramme. On remarque également que Cu et MgCu₂ peuvent former des solutions solides, alors que Mg et Mg₂Cu sont caractérises par une solubilité très faible (domaine de solubilité inférieur à l'épaisseur du trait du dessin).



FIG. I.16 Structure du composé intermétallique MgCu₂ (d'après Westbrook, 1967) [1].

Certains métaux forment, avec le carbone, des composes intermédiaires appelés *carbures*, comme le carbure de tungstène (WC) et la cémentite (Fe₃C). Cette classe de composés a une très grande dureté. On les trouve dans les aciers et dans les métaux durs.

Références :

- [1]. J.P.Mercier, G.Zambelli, W.Kurz « Introduction à la science des matériaux. Traité des matériaux » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2002).
- [2]. H.Stöcker et al. « Toute la physique » Edition Dunod (1999).
- [3]. J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot : Métallurgie générale, Masson éd.

CHAPITRE 2 Modélisation Calphad

II.1. Introduction :

"CALPHAD" est un acronyme pour "CALculation of PHAse Diagram". C'est une méthode qui permet d'obtenir une description mathématique d'un diagramme de phase et des données thermodynamiques qui sont en relation avec ce diagramme. Cette modélisation se concentre alors sur l'évaluation de la grandeur fondamentale qui est l'énergie libre de Gibbs des différentes phases d'un système et son évolution en fonction de la température, de la concentration et de la pression. Une fois les énergies libre de Gibbs déterminées, il est possible de connaître les phases présentes dans le système et leurs proportions dans les conditions souhaitées en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système. Cela représente un atout considérable, car une bonne description permet d'obtenir, par interpolation ou extrapolation, des informations très importantes qui peuvent être très difficiles, voire impossibles, à obtenir expérimentalement. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit des systèmes complexes qu'on trouve couramment dans l'industrie qui peuvent contenir facilement une dizaine d'éléments. En pratique, pour décrire l'énergie libre de Gibbs, un modèle mathématique paramétrique est assigné à chacune des phases faisant partie du système. Les paramètres de chaque modèle sont alors optimisés de sorte à reproduire le diagramme des phases et les données thermodynamiques du système en minimisant l'énergie libre de Gibbs de tout le système. Le calcul consiste alors à mener un fit moindre carré qui minimise les erreurs quadratiques par rapport aux données disponibles. En cela, la méthode CALPHAD, est alors une méthode semi-empirique. L'issue de l'optimisation nous donne un ensemble de données mutuellement consistantes. En toute légitimité, les données utilisées sont les données expérimentales concernant le diagramme des phases et potentiellement toute propriétés thermodynamiques mesurées. Cependant, les chapitres précédents montrent que certains résultats ab-initio représentent une source de données tout à fait fiable et à la hauteur des données expérimentales en termes de précision. Cela signifie que, lorsqu'on manque de données expérimentales, ces calculs sont en mesure de produire les chiffres qui manquent en ayant une, valeur prédicative. Dans la suite de ce travail nous proposons une optimisation du système Au-Rb et Au-Sc en se basant sur les résultats ab-initio obtenus.

II.2. Modèles thermodynamiques :

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

II.2.1. Éléments purs :

Les éléments purs considérés sont l'or, le rubidium et le scandium. Dans les diagrammes de phases, on trouve l'or, le rubidium et le scandium sous forme liquide ou solide. Ils sont traités dans les deux cas, dans la structure cfc, cc et diamant. Pour Chaque élément i (i = Au, Rb et Sc) dans la phase f (f = liquide, cfc, cc, diamond) correspond une fonction différente de l'énergie libre de Gibbs mais en ayant la même forme paramétrique adoptée par la SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) qui est la suivante :

$$G_i^{\varphi} = {}^0G_i^{\varphi} - H_i^{SER} = a + bT + cTLnT + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9}$$
(2.1)

les constantes à optimiser pour réaliser le fit sont *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* et *h*. L'énergie libre de Gibbs absolue ${}^{0}G_{i}^{\varphi}$, qui est définie à une constante additive près, est alors conventionnellement donnée par rapport à l'enthalpie H_{i}^{SER} à T = 298.15 K de l'élément *i* dans son état de référence stable qui est la phase avec la structure *cfc* pour l'or, la structure *cc* pour le Rubidium et celle avec la structure *hcp* pour le Scandium. Ces fonctions pour les éléments purs sont disponibles dans la base de données de Dinsdale [1].

II.2.2. Composés intermétalliques :

Les composés intermétalliques sont considérés comme étant des composés à stœchiométrie parfaite. Si on choisit comme référence la moyenne pondérée des

enthalpies des éléments purs dans leur état stable, l'énergie libre de Gibbs d'un composé Au_pRb_q ou Au_pSc_q est alors exprimée comme suit :

$$G^{Au_pRb_p} = \frac{p}{p+q} H_{Au}^{SER} + \frac{q}{p+q} H_{Rb}^{SER} + \Delta H_f^{Au_pRb_p} - T\Delta S_f^{Au_pRb_p}$$
(2.2)

$$G^{Au_pSc_p} = \frac{p}{p+q} H_{Au}^{SER} + \frac{q}{p+q} H_{Sc}^{SER} + \Delta H_f^{Au_pSc_p} - T\Delta S_f^{Au_pSc_p}$$
(2.3)

Où H_i^{SER} est l'enthalpie de référence à l'état stable de l'élément *i* (*i*= Au, Rb, Sc) à 298K

Les paramètres enthalpie et entropie de formation (ΔH_f et ΔS_f) sont les deux paramètres à optimiser. Aussi, ils sont considérés comme indépendants de la température en ayant une valeur constante, car la variation de ces deux quantités en fonction de la température est très négligeable.

II.2.3. Liquide :

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

$$G^{Liq} = {}^{ref}G^{Liq} + {}^{mix}G^{Liq}$$
(2.4)

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

$$^{ref}G^{Liq} = x_{Au}G^{Liq}_{Au} + x_{Rb}G^{Liq}_{Rb}$$

$$\tag{2.5}$$

$$^{ref}G^{Liq} = x_{Au}G^{Liq}_{Au} + x_{Sc}G^{Liq}_{Sc}$$

$$\tag{2.6}$$

Si on considère qu'on a une môle d'atomes dans la solution alors x_{Au} et x_{Rb} puis x_{Au} et x_{Sc} sont les fractions molaires des deux éléments dans la solution. Ce terme correspond alors simplement à l'énergie libre de Gibbs de la quantité de matière constituée par les deux éléments avant la constitution de la solution. Cependant, si on mélange cette quantité de matière, l'énergie libre de Gibbs n'est plus la simple somme précédente mais doit être corrigée par le second terme causé par le mélange :

 $^{mix}G^{Liq} = ^{mix}\Delta H^{Liq} - T^{mix}\Delta S^{Liq}$

L'évaluation de ce terme peut alors commencer par le cas le plus simple qui est celui où l'enthalpie de mélange ${}^{mix}\Delta H^{Liq} = 0$. Dans ce cas, l'entropie de mélange ${}^{mix}\Delta S^{Liq}$ est purement d'origine configurationnelle en favorisant un désordre complet. Elle peut être estimée en passant par la relation de Boltzman $S = k \ln W$ et l'approximation de Stirling. On obtient alors :

$${}^{mix}G^{Liq} = {}^{id}G^{Liq} = -T^{mix}\Delta S^{Liq} = RT[x_{Au}\ln(x_{Au}) + x_{Rb}\ln(x_{Rb})]$$
(2.7)
Et

$${}^{mix}G^{Liq} = {}^{id}G^{Liq} = -T^{mix}\Delta S^{Liq} = RT[x_{Au}\ln(x_{Au}) + x_{Sc}\ln(x_{Sc})]$$
(2.8)

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

$$G^{Liq} = {}^{ref}G^{Liq} + {}^{id}G^{Liq} + {}^{exc}G^{Liq}$$

$$(2.9)$$

Généralement ce terme est modélisé suivant la forme de Redlich-Kister [2] :

$$^{exc}G^{Liq} = x_{Au}x_{Rb}\sum_{\nu=0}^{n} {^{\nu}L^{Liq}_{Au,Rb} (x_{Au} - x_{Rb})^{\nu}}$$
(2.10)

 ${}^{\nu}L_{Au,Rb}^{Liq}$ ($\nu = 0, 1, 2, ...$) sont les paramètres d'interaction considérés comme ayant une dépendance linéaire avec la température avec la forme suivante : ${}^{\nu}L_{Au,Rb}^{Liq} = a_{\nu} + b_{\nu}T$. Les deux paramètres a_{ν} et b_{ν} sont les paramètres à optimiser.

II.3. Méthodologie d'optimisation :

L'optimisation des paramètres entrant dans les modélisations précédentes a été menée avec le code de calcul BATNABIN [3]. Ce dernier permet l'optimisation des fonctions thermodynamiques de chaque phase existante dans le système et la restitution du diagramme de phases correspondant. Le calcul est basé sur la collection d'un ensemble de données expérimentales et théoriques concernant les points d'équilibre du diagramme de phases et les grandeurs thermodynamiques. Ces données vont nous permettre de faire un fit moindre carrées linéaire pour obtenir une description mathématique qui reproduit le plus fidèlement possible toutes les données expérimentales tout en permettant de favoriser certains résultats qui peuvent paraître plus fiable que d'autres.

Références :

- [1]. A. T. Dinsdale. Calphad, vol. 15, page 317, (1991).
- [2]. O. Redlich et A. T. Kister. Ind. Eng. Chem., vol. 40, page 345, (1948).
- [3]. Y. Djaballah. Modélisation des solution liquides et solides non stoechiométriques
- des alliages binaires et ternaires. Thèse de doctorat, Université de Batna, (2005).

CHAPITRE 3 Résultats et discussion

III.1. Le système Au-Rb :

Le digramme de phases du système AuRb élaboré par Pelton [1] montre l'existence de trois composés seulement : Au₅Rb, Au₂Rb et AuRb, tous les trois formés par réaction péritectique (figure III.1). Mais, vue les grandes soupçons qui entourent le composé Au₂Rb, nous avons décidé de proposer trois diagrammes de phases : le premier comportant juste les trois composés cités dans le diagramme de Pelton. Dans le deuxième, on a pris en considération, en plus de Au₅Rb et AuRb, l'existence des composés Au₇Rb₃, Au₃Rb₂, qui doivent normalement remplacer Au₂Rb. Le troisième englobe tous les composés qui se sont avérés stables à 0K (Au₅Rb, Au₇Rb₃, Au₃Rb₂, AuRb et AuRb₂).



FIG. III.1 – Diagramme de phases du système Au-Rb d'après Massalski [10].

III.1.1. La première restitution :

Dans cette première optimisation, on a pris en considération le diagramme de phase expérimental de Pelton [1] avec les trois composés existant dans ce diagramme.

On a utilisé comme données quelques points d'équilibre du diagramme expérimental ainsi que les enthalpies de formation des trois composés qu'on a déjà calculées par la méthode ab-initio.

La meilleure optimisation est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 0.

Les grandeurs thermodynamiques calculées de toutes les phases sont rassemblées dans le tableau III.1. Le diagramme calculé est présenté dans la figure III.2



FIG. III.2 - Premier diagramme de phases calculé par la modélisation CALPHAD

 Tableau. III.1 - Paramètres de la modélisation thermodynamique du diagramme de phases

 représenté sur la figure (3.1).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liquid} = -84345 + 75.851T$
Au ₅ Rb	$G^{Au_5Rb} = -19700 + 15.900 T + 0.833 H_{Au}^{SER} + 0.167 H_{Rb}^{SER}$
Au ₂ Rb	$G^{Au_2Rb} = -23265 + 17.976 T + 0.6661 H_{Au}^{SER} + 0.3331 H_{Rb}^{SER}$
AuRb	$G^{AuRb} = -28660 + 24.291 T + 0.5 H_{Au}^{SER} + 0.5 H_{Rb}^{SER}$

Réaction	Composition	Température	Type de	Référence
		(K)	réaction	
$Au + L \leftrightarrow Au_5Rb$	0.297	1003	Péritectique	Massalski
	0.167	1025.9		Notre calcul
$Au_5Rb + L \leftrightarrow Au_2Rb$	0.410	853	Péritectique	Massalski
	0.464	870.5		Notre calcul
$Au_2Rb + L \leftrightarrow AuRb$	0.506	796	Péritectique	Massalski
	0.566	766.2		Notre travail
$Au_2Rb \leftrightarrow AuRb + Au_5Rb$	0.592	424.8	Décomposition	Notre travail
$L \leftrightarrow Rb + AuRb$	0.986	307	Eutectique	Massalski
	0.891	171.8		Notre calcul

Tableau. III.2 – Températures et compositions des réactions invariantes du diagramme de phases représenté sur la figure (III.2).

III.1.2. La deuxième restitution :

Dans cette deuxième optimisation, on a pris en considération les composés Au_5Rb et AuRb en plus des deux composés Au_7Rb_3 et Au_3Rb_2 que nous avons déjà trouvés qu'ils sont stables à 0K.

On a utilisé comme données quelques points d'équilibre du diagramme expérimental ainsi que les enthalpies de formation des trois composés qu'on a déjà calculées par la méthode ab-initio.

La meilleure optimisation est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 0.

Les grandeurs thermodynamiques calculées de toutes les phases sont rassemblées dans le tableau III.3. Le diagramme calculé est présenté dans la figure III.3



FIG. III.3 - Deuxième diagramme de phases calculé par la modélisation CALPHAD

Tableau. III.3 - Paramètres de la modélisation thermodynamique du diagramme de phases représenté sur la figure (III.3).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liquid} = -84345 - 35.851 T$
Au ₅ Rb	$G^{Au_5Rb} = -19051 + 4.981 T + 0.833 H_{Au}^{SER} + 0.167 H_{Rb}^{SER}$
Au ₇ Rb ₃	$G^{Au_7Rb_3} = -27012 + 5.650 T + 0.7 H_{Au}^{SER} + 0.3 H_{Rb}^{SER}$
Au_3Rb_2	$G^{Au_3Rb_2} = -29374 + 10.875 T + 0.6 H_{Au}^{SER} + 0.4 H_{Rb}^{SER}$
AuRb	$G^{AuRb} = -28132 + 9.789 T + 0.5 H_{Au}^{SER} + 0.5 H_{Rb}^{SER}$

Dépation	Composition	Température	Type de	Référence
Keaction		(K)	réaction	
$L \leftrightarrow Au + Au_5 Rb$	0.167	1006.23	Eutectique	Notre calcul
$L + Au_5Rb \leftrightarrow Au_7Rb_3$	0.303	880.8	Péritectique	Notre calcul
$L + Au_7Rb_3 \leftrightarrow Au_3Rb_2$	0.439	766.1	Péritectique	Notre travail
$L + Au_3Rb_2 \leftrightarrow AuRb$	0.592	585.5	Péritectique	Notre travail
$L \leftrightarrow Rb + AuRb$	0.986	307	Eutectique	Massalski
	0.870	90.9		Notre calcul

Tableau. III.4 – Températures et compositions des réactions invariantes du diagramme de phases représenté sur la figure (III.3).

III.1.3. La troisième restitution :

Dans cette troisième optimisation, on a pris en considération les composés Au_5Rb , AuRb, Au_7Rb_3 et Au_3Rb_2 et aussi le composé suspecté $AuRb_2$ que nos calculs ont affirmé qu'il est mécaniquement stable à 0K.

On a utilisé comme données quelques points d'équilibre du diagramme expérimental ainsi que les enthalpies de formation des trois composés qu'on a déjà calculées par la méthode ab-initio.

La meilleure optimisation est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 0.

Les grandeurs thermodynamiques calculées de toutes les phases sont rassemblées dans le tableau III.6. Le diagramme calculé est présenté dans la figure III.4



FIG. III.4 - Troisième diagramme de phases calculé par la modélisation CALPHAD

Tableau. III.6 - Paramètres de la modélisation thermodynamique du diagramme de phases représenté sur la figure (III.4).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liquid} = -84345 - 35.851 T$
Au ₅ Rb	$G^{Au_5Rb} = -19051 + 4.981 T + 0.833 H_{Au}^{SER} + 0.167 H_{Rb}^{SER}$
Au ₇ Rb ₃	$G^{Au_7Rb_3} = -27012 + 5.650 T + 0.7 H_{Au}^{SER} + 0.3 H_{Rb}^{SER}$
Au_3Rb_2	$G^{Au_3Rb_2} = -29374 + 10.875 T + 0.6 H_{Au}^{SER} + 0.4 H_{Rb}^{SER}$
AuRb	$G^{AuRb} = -28132 + 9.789 T + 0.5 H_{Au}^{SER} + 0.5 H_{Rb}^{SER}$
AuRb ₂	$G^{AuRb_2} = -22232 + 8.789 T + 0.333 H_{Au}^{SER} + 0.667 H_{Rb}^{SER}$

Dépation	Composition	Température	Type de	Référence
Keaction		(K)	réaction	
$L \leftrightarrow Au + Au_5 Rb$	0.167	1009.23	Eutectique	Notre calcul
$L + Au_5Rb \leftrightarrow Au_7Rb_3$	0.320	880.8	Péritectique	Notre calcul
$L + Au_7Rb_3 \leftrightarrow Au_3Rb_2$	0.440	766.1	Péritectique	Notre travail
$L + Au_3Rb_2 \leftrightarrow AuRb$	0.592	585.9	Péritectique	Notre travail
$L + AuRb \leftrightarrow AuRb_2$	0.708	424.9	Péritectique	Notre calcul
$L \leftrightarrow Rb + AuRb_2$	0.904	175.7	Eutectique	Notre calcul

Tableau. III.7 – Températures et compositions des réactions invariantes du diagramme de phases représenté sur la figure (III.4).

III.1.4. Discussion :

La première restitution, qui n'a tenu compte que des stœchiométries Au_5Rb , Au_2Rb et AuRb, montre que le composé Au_2Rb est métastable à 0K, alors que le deux autres composés sont parfaitement stables.

Dans la deuxième restitution, nous avons supposé l'existence des composés Au₇Rb₃ et Au₃Rb₂ qui ont été découverts par Zachwieja [2,3] et nous avons omis le composé Au₂Rb que Zachwieja n'a pas pu former et ses tentatives ont abouti aux deux composés Au₇Rb₃ et Au₃Rb₂. Cette deuxième restitution montre qu'à 0K les composés Au₅Rb et AuRb, ainsi que Au₇Rb₃ et Au₃Rb₂ sont thermodynamiquement stables à l'instar des résultats fournis par la méthode ab-initio. Le résultat obtenu par les deux méthodes (ab-initio et calphad) soutient la probabilité que le composé Au₂Rb n'est pas un composé stable (à la limite à 0K) car cela favorise les questions posées et les soupçons de Zachwieja à propos de l'existence de ce composé.

La troisième restitution, qui a pris en considération en plus des composés de la deuxième restitution le composé AuRb₂ dont nous avons prédit l'existence, a fourni l'information que les composés Au₅Rb, AuRb, Au₇Rb₃, Au₃Rb₂ ainsi que AuRb₂ sont tous stables à 0K. Ce résultat fourni par la méthode calphad est en harmonie avec les
résultats ab-initio qui ont aussi abouti à la fois à la grande probabilité d'existence et à la stabilité des composés Au₇Rb₃, Au₃Rb₂ et AuRb₂.

Une comparaison basée sur les résultats de la troisième restitution et les résultats de la méthode ab-initio montre une très grande cohérence et correspondance concernant les enthalpies de formation. Le tableau 3.7 englobe les enthalpies de formation obtenues à l'aide des deux méthodes utilisées.

Composé	Enthalpies de formation (kJ/mole d'atomes)	
	Méthode ab-initio	Méthode Calphad
Au ₅ Rb	-19.1	-19.0
Au ₇ Rb ₃	-28.1	-27.0
Au ₃ Rb ₂	-30.7	-29.4
AuRb	-28.3	-28.1
AuRb ₂	-18.8	-22.2

Tableau. III.8 - Enthalpies de formations des composés définis (par les méthodes ab-initio et Calphad).

III.2. Le système Au-Sc :

Nous n'avons pas pu, hélas, restituer le diagramme de phases du système Au-Sc malgré les efforts fourni pour accomplir cette tâche. Cette défaite nous a conduites à nous contenter des résultats obtenus par la méthode ab-initio concernant la chaleur de formation des composés présents dans le diagramme de phases élaboré par Palenzona et al [4].

Références :

- [1]. A. Pelton, Bull. Alloy Phase Diagr. 7 (1986) 139.
- [2]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 199 (1993) 115.
- [3]. U. Zachwieja, J. Alloys Compd. 206 (1994) 277.
- [4]. A. Palenzona, R Manfrinetti. Journal of Alloys and Compounds 257 (1997) 224.

Conclusion générale

Conclusion

Une étude systématique des composés intermétalliques du système Au-Rb et du système Au-Sc a été réalisée en se basant sur les calculs *ab-initio* dans le cadre de la DFT. On a utilisé la méthode PAW qui permet d'atteindre la précision de la méthode FP-LAPW tout en gardant l'économie des méthodes à pseudopotentiel. Les propriétés structurales et énergétiques des différents composés du système ont été obtenues à 0 K.

Pour le système Au-Rb, nous avons étudié l'état fondamental. Nous avons calculé les enthalpies de formation de trois composés rapportés dans le diagramme de phase (Au₅Rb, Au₂Rb et AuRb), et trois composés intermétalliques suspectés (Au₇Rb₃, Au₃Rb₂ et AuRb₂). L'état fondamental établi montre que, en plus des composés Au₅Rb AuRb, les nouveaux composés, qui n'ont jamais été mentionnés dans le diagramme de phase, Au₇Rb₃ et Au₃Rb₂ sont des stœchiométries stables à 0K, ce qui soutient les soupçons autour de l'existence de Au₂Rb. Le même résultat est obtenu à l'aide de la méthode Calphad après avoir exploité les enthalpies de formation trouvées par le biais de la méthode ab-initio pour la restitution de trois diagrammes de phases chacun jetant la lumière sur un angle aidant à en tirer information.

La structure tetragonale de prototype $CuAl_2$, reportée dans le système Au-Na, est très concurrentiel énergiquement dans le système Au-Rb et les enthalpies de formation calculées par la méthode ab-initio et trouvées à l'issue de la restitution du diagramme de phases par la méthode calphad ainsi que le module de compressibilité montrent que le composé AuRb₂ peut représenter un nouveau composé dans ce système.

Les résultats actuels suggèrent vivement que la poursuite de l'enquête expérimentale est nécessaire pour le système Au-Rb pour la confirmation des déductions et des conclusions qui sont obtenues par notre étude.

Pour le système Au-Sc, nous avons aussi élaboré l'état de base. Nous avons calculé les enthalpies de formation, à l'aide de la méthode ab-initio, de cinq composés figurant dans le diagramme de phase (Au₄Sc, Au₃Sc, Au₂Sc, AuSc et AuSc₂ –nous avons excepter AuSc_{3.5}). Les résultats obtenus montrent que les composés cités ci-dessus sont

tous stables à 0K. Nous avons essayé de restituer le diagramme de phases de ce système mais aucune restitution fiable et solide n'a pu voir le jour.

و آخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

دراسة حرارية لمخططات الأطوار للسبائك المعدنية الثنائية من خلال الربط بين حسابات المبادئ Calphad

ملخص: في هذا العمل، استخدمنا حسابات المبادئ الأولية لاستقصاء مخططات أطوار خليط الذهب مع الروبيديوم و خليط الذهب مع السكونديوم. مخطط أطوار الذهب مع الروبيديوم تعرض لعدة تغييرات خلال الزمن لكن مازال يكتنفه الشك و الغموض. في هذا العمل، اعتمدنا على طريقة PAW. الدراسة عند 0K سمحت بالحصول على الخصائص الطاقوية و البنيوية للمركبات. كما تم تعيين الحالة الأساسية لتأكد وجود مركبات و تنفي وجود أخرى. النتائج المتحصل عليها مقبولة جدا حين مقارنتها بما هو متوفر من معلومات. دراسة الطور AuRb أدت إلى توقع وجود هذا المركب الذي يتبلور على النمط 112 ذي النموذج أما فيما يخص خلائط الذهب مع السكونديوم، فقد اكتفينا بدراسة الخصائص الطاقوية و البنيوية للمركبات و النتائج كانت مقبولة إلى حد بعيد.

الكلمات المفتاحية: حسابات المبادئ الأولية، طريقة AB Calphad، الذهب مع الروبيديوم، الذهب مع السكونديوم، مخطط الأطوار، حرارة التشكل.

Etude thermodynamique des diagrammes de phases d'alliages métalliques binaires par combinaison des calculs *ab-initio* avec la méthode *Calphad*

Résumé :

Dans cette thèse on a utilisé les calculs ab-initio basés sur la DFT pour explorer les systèmes Au-Rb et Au-Sc.

Le premier système (Au-Rb) a subi plusieurs rectifications à travers son histoire mais il a toujours resté entouré de soupçons et d'ambiguités. On s'est basé sur la méthode PAW qui permet d'atteindre la précision de la méthode FP-LAPW tout en gardant l'efficacité des pseudopotentiels. Une étude à 0 K à permis d'obtenir les propriétés structurales et énergétiques de ses composés intermétalliques. L'état fondamental à été déterminé en confirmant l'existence de phases et en infirmant l'existence d'autres. Les résultats obtenus sont très satisfaisants en les comparants avec ceux fournis par la littérature.

L'étude de la phase AuRb₂, après le choix de conditions convenables, a conduit à prédire l'existence du composé intermétallique AuRb₂ cristallisant dans la structure tetragonale (tI12) de prototype CuAl₂. Ce composé n'a jamais été reporté dans tous les diagrammes de phases.

Pour le système Au-Sc, nous nous sommes contentés de calculer les propriétés énergétiques et structurales qui sont avérées très acceptables.

Mots clés : ab-initio, CALPHAD, Au-Rb, Au-Sc, diagramme de phase, thermodynamique, enthalpies de formation.

Thermodynamic study of phase diagrams of binary metal alloys by combination of ab-initio calculations with the Calphad method

Summary :

In this thesis, ab-initio calculations based on DFT were used to explore the Au-Rb and Au-Sc systems.

The first system (Au-Rb) has undergone several adjustments throughout its history but it has always remained surrounded by suspicions and ambiguities. The PAW method was used to achieve the accuracy of the FP-LAPW method while maintaining the efficiency of the pseudopotentials. A study at 0 K allowed to obtain the structural and energetic properties of its intermetallic compounds. The ground state has been determined by confirming the existence of phases and by reversing the existence of others. The results obtained are very satisfactory in comparison with those provided by the literature.

The study of the $AuRb_2$ phase, after the choice of suitable conditions, led to the prediction of the existence of the intermetallic compound $AuRb_2$ crystallizing in the tetragonal structure (tI12) of the CuAl₂ prototype. This compound has never been reported in all phase diagrams.

For the Au-Sc system, we have only calculated the energy and structural properties that are found to be very acceptable.

Keywords: ab-initio, CALPHAD, Au-Rb, Au-Sc, phase diagram, thermodynamics, enthalpies of formation.