

Etude théorique des phases du titane

Virginie Trinite

▶ **To cite this version:**

Virginie Trinite. Etude théorique des phases du titane. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT : . tel-00125834

HAL Id: tel-00125834
https://pastel.hal.science/tel-00125834

Submitted on 22 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Polytechnique

Spécialité : **Physique - Sciences des Matériaux**

Etude théorique des phases du titane

par

Virginie TRINITE

Pr. Jean-Claude Tolédano	Directeur
Dr. Marie-Bernadette Lepetit	Rapporteur
Dr. Paul Loubeyre	Rapporteur
Pr. Eberhard Gross	Examinateur
Dr. Philippe Depondt	Examinateur
Dr. Nathalie Vast	Directeur
Dr. Marc Hayoun	Directeur Invité

Remerciements

Je remercie d'abord mes directeurs de thèse, Nathalie Vast, Marc Hayoun et Jean-Claude Tolédano pour leur disponibilité, leur aide et leur soutien. Je remercie particulièrement Nathalie pour m'avoir accueillie en stage de DEA et m'avoir encouragée à présenter mes travaux scientifiques à des conférences. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, parmi tant d'autres, l'excellence des conditions de travail dans lesquelles ils m'ont accueillie et mon admiration pour leurs qualités humaines.

Je remercie l'ensemble de l'équipe théorie pour la bonne ambiance qu'elle sait apporter et pour son aide scientifique ainsi que le laboratoire des Solides Irradiés et son directeur Guillaume Petite pour la qualité de leur accueil.

Je remercie Hichem Dammak pour m'avoir fait découvrir les joies de l'enseignement et de l'expérimentation.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse : les rapporteurs Paul Loubeyre et Marie-bernadette Lepetit, qui ont accepté de lire le manuscrit avec un délai court, ainsi que Philippe Depondt et Eberhard Gross qui ont accepté d'être membres du jury.

Les calculs effectués dans cette thèse n'auraient pas pu s'effectuer sans la disponibilité de certains logiciels libres :
-ESPRESSO pour les calculs dans le solide
-FHIPP pour les calculs atomiques et les pseudopotentiels
-XCRYSDEN pour le tracé des structures.
Je remercie le CEA/DSM pour les temps de calcul alloués au centre de calcul de Bruyères-le-Châtel.

Un grand merci à Nathalie, Marc pour les nombreuses lectures du manuscrit et leur patience. Leurs remarques m'ont permis d'améliorer constamment la cohérence et la structuration de ce manuscrit. Sans oublier mon mari, Damien, qui m'a soutenue avec enthousiasme, a participé à la relecture du manuscrit et surtout a supporté avec bonne humeur les dernières semaines de la rédaction du manuscrit.

Table des matières

Table des matières **ii**

Introduction **1**

I Matériaux étudiés et méthodes **5**

1 Approche *ab initio* **7**
1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 7
1.1.1 Fondements théoriques 7
1.1.2 L'approche de Kohn et Sham 8
1.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation 12
1.2.1 Approximation de la densité locale (LDA) 13
1.2.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) 13
1.3 Calculs dans le solide avec les ondes planes 13
1.3.1 Calcul de la contrainte et de la force 14
1.4 Utilité et sens physique des pseudopotentiels 15
1.5 Pseudopotentiels à norme conservée 16
1.6 La méthode Bachelet Hamann et Schlüter 17
1.6.1 Calcul de l'atome en DFT 17
1.6.2 Coupure du potentiel 18
1.6.3 Conservation de la norme 19
1.6.4 Inversion de l'équation de Schrödinger 20
1.6.5 Désécrantage 20
1.7 Correction de cœur non linéaire 21
1.8 Potentiel séparable 22
1.8.1 Le pseudopotentiel de Kleinman et Bylander 22
1.8.2 Forme générale des potentiels séparables 24

2 Matériaux **27**
2.1 Titane 27
2.1.1 Présentation des différentes phases du titane 27
2.1.2 Diagramme de phase du titane 29

2.2 Dioxyde de titane 31
2.2.1 Phase rutile 31
2.2.2 Phase anatase 32
2.3 Discussion sur la stabilité des phases 33
2.3.1 Titane métallique [1] 33
2.3.2 Dioxyde de titane 33

3 Constantes élastiques 35
3.1 Définitions 36
3.1.1 Expression de l'énergie et constantes élastiques 36
3.1.2 Tenseur des contraintes et équilibre mécanique 36
3.1.3 Notation de Voigt 37
3.2 Constantes élastiques pour les phases du titane 38
3.2.1 Cristal à symétrie hexagonale 38
Tenseur des constantes élastiques 38
Déformations 39
3.2.2 Cristal à symétrie cubique 40
Tenseur des constantes élastiques 40
Déformations 41
3.3 Constantes élastiques internes 41
3.3.1 Introduction 41
3.3.2 Définitions 42
Déplacement interne 42
Indépendance des déplacements internes 42
Energie et constantes élastiques internes 43
Equilibre mécanique et tenseur des contraintes internes 44
Constantes élastiques totales 45
3.3.3 Constantes élastiques internes pour la phase α 45
Expression des différents tenseurs 46
Expression de l'énergie totale et de la force 46
3.4 Méthode numérique standard pour l'évaluation des constantes élastiques 47
3.4.1 Calcul des dérivées secondes de l'énergie 47
Ajustement 47
Dérivation numérique 47
3.4.2 Calcul des dérivées premières de la contrainte 47
Méthode standard *ab initio* 47
Limite de la méthode standard 47
3.4.3 Méthodes numériques pour les constantes élastiques internes 48
Relaxation atomique 48
Inconvénient de la relaxation 48

[1] Dans ce paragraphe, nous ne discutons que les travaux dans lesquels les états de semi-cœur $3s$ et $3p$ sont annoncés comme explicitement inclus dans la valence (cf § 5.2)

Etude des symétries du cristal 48
3.4.4 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité 48
Evaluation de la dérivée seconde de l'énergie 48
Traitement des constantes élastiques internes 49
3.5 Méthode d'évaluation de l'énergie de point zéro 49
3.5.1 Evaluation de la température de Debye 50
3.5.2 Lien entre l'énergie de point zéro et la température de Debye 51
3.5.3 Calcul de l'énergie de point zéro 52

4 Simulation à l'échelle atomique 53
4.1 Principe de la dynamique moléculaire 53
4.1.1 Algorithme d'évolution temporelle 53
4.1.2 Conditions aux limites 55
4.2 Potentiels interatomiques phénoménologiques 55

II Résultats 57

5 Pseudopotentiels 59
5.1 Positionnement du problème 59
5.1.1 Paramètres des calculs 59
5.1.2 Résultat standard DFT sur Ti 60
Paramètres de maille et stabilité des phases 60
Occupations des orbitales électroniques 62
Equation d'état 62
5.1.3 Résultat standard DFT sur TiO_2 63
5.1.4 Discussion 63
5.2 Correction de cœur non linéaire 65
5.2.1 Statut des électrons de semi-cœur dans les éléments de transitions 65
Localisation 65
De l'atome au solide 66
Importance de l'interaction d'échange 68
Relaxation des électrons de semi-cœur 69
Localisation des électrons de semi-cœur 69
5.2.2 Pseudopotentiel NLCC adapté à l'environnement du solide 71
Effet de la localisation des électrons de semi-cœur . . 73
Effet de la configuration atomique du pseudopotentiel 75
5.2.3 Cas du cuivre 76
5.2.4 Propriétés dépendant du volume 76
5.2.5 Conclusion 77

5.3 Traitement explicite des électrons de semi-cœur et développements théoriques . . . 80
5.3.1 Effet du désécrantage . . . 80
5.3.2 Pseudopotentiel à projecteurs multiples . . . 85
Théorie . . . 85
Développement . . . 87
Implantation et résultats dans le titane atomique et solide . . . 87
Application au cuivre . . . 90
5.3.3 Conclusion . . . 92

6 Auto-interaction électronique 93
6.1 Présentation et discussion . . . 93
6.1.1 Approximation de la LDA et erreur due à l'auto-interaction électronique . . . 93
6.1.2 Intérêt de la SIC pour le titane . . . 94
6.1.3 Correction de l'erreur SIC . . . 94
6.1.4 Problématique du solide . . . 95
6.2 Correction dans l'atome . . . 97
6.3 Approximation atomique pour le solide . . . 99
6.3.1 Pseudopotentiel corrigé SIC . . . 99
6.3.2 Contrôle de l'interaction à longue portée . . . 101
6.4 Résultats pour Ti . . . 102
6.4.1 Correction de toutes les orbitales . . . 102
6.4.2 Correction des orbitales de semi-cœur . . . 103
6.4.3 Conclusion . . . 104

7 Constantes élastiques *ab initio* 107
7.1 Mise au point du protocole de calcul . . . 107
7.1.1 Constantes élastiques internes de la phase ω . . . 107
Cas particulier de l'inversion . . . 107
Application à la phase hex du titane . . . 108
7.1.2 Protocole de calcul pour les constantes élastiques internes . . . 110
Phase α . . . 110
Phase ω . . . 111
7.1.3 Protocole de calcul . . . 112
Différences finies sur l'énergie . . . 112
Ajustement de l'énergie . . . 113
Différences finies sur la contrainte . . . 113
Ajustement de la contrainte . . . 114
Méthode standard . . . 114
Précision du calcul . . . 114
Comparaison à la DFPT . . . 116

Conclusion 116
7.2 Résultats DFT-LDA sur la phase α 117
7.2.1 Etat fondamental de référence 117
7.2.2 Etude du protocole de calcul 118
Dilatation 118
Allongement suivant xy 119
Allongement suivant z 120
Allongement suivant x 121
Cisaillement 122
Déplacement interne suivant y 125
7.2.3 Comparaison avec l'expérience 127
7.3 Résultats DFT-LDA sur la phase β 129
7.3.1 Etat fondamental de référence 129
7.3.2 Etude du protocole de calcul 129
7.3.3 Cisaillement pur 130
7.3.4 Comparaison avec l'expérience 131
7.4 Résultats DFT-LDA sur la phase ω 134
7.4.1 Etat fondamental de référence 134
7.4.2 Etude du protocole 134
7.4.3 Contribution des constantes élastiques internes 136
7.4.4 Résultats 136
7.5 Conclusion sur le protocole de calcul 137
7.6 Résultat DFT-GGA 137
7.7 Discussion sur le diagramme de phase 139
7.7.1 Statut de l'expérience 139
Déduction de la différence d'énergie E_ω - E_α 141
7.7.2 Contribution de l'énergie de point zéro à la stabilité des phases 141
Energie de point zéro de la phase β 142
Energie de point zéro de la phase α 142
Energie de point zéro de la phase ω 143
Conclusion 143
7.8 Conclusion 143

8 Ajustement de potentiels interatomiques 145
8.1 Potentiels du type Finnis-Sinclair 145
8.1.1 Choix du rayon de coupure 146
8.1.2 Ajustement standard 146
Test du potentiel de Cleri-Rosato par dynamique moléculaire 146
Ajustement sur la phase α 147
8.1.3 Ajustement sur plusieurs phases 148
8.2 Variante du potentiel de Finnis-Sinclair 149

Conclusions et Perspectives **155**

Annexes **159**

A Théorèmes de Hohenberg et Kohn **161**
A.1 Théorème 1 . . . 161
A.2 Théorème 2 . . . 163
A.3 Généralisation des théorèmes . . . 163

B Module de rigidité **165**
B.1 Déformation isotrope, Module de Voigt . . . 165
B.2 Contrainte isotrope, Module de Reuss . . . 166
B.3 Simplification des expressions par symétrie . . . 166
Pour un cristal hexagonal . . . 167
Pour un cristal cubique . . . 167
B.4 Sens physique des modules de rigidité . . . 167

C Constantes élastiques internes **169**
C.1 Réduction par la théorie des groupes . . . 169
C.1.1 Effet des symétries sur un tenseur macroscopique . . . 169
C.1.2 Effet des symétries sur un tenseur interne . . . 170
C.1.3 Utilisation des sous-groupes du groupe d'espace . . . 171
C.2 Un exemple simple : la phase α du titane . . . 172
C.3 Exemple de l'anatase . . . 173
C.4 Automatisation de la procédure . . . 176

D Détermination du tenseur E pour les phases α et ω **179**
D.1 Phase α . . . 179
D.1.1 Déplacement interne suivant z . . . 179
D.2 Phase ω . . . 181
D.2.1 Déplacement interne suivant y . . . 181
D.2.2 Déplacement interne suivant z . . . 184

E Résultats sur les constantes élastiques de la phase β **187**
E.1 Dilatation . . . 187
E.2 Allongement . . . 189
E.3 Cisaillement . . . 190
E.4 Conclusion . . . 192

F Autres matériaux **193**
F.1 Cuivre . . . 193
F.2 Zirconium . . . 194

Liste de Publications **197**

Bibliographie **199**

Introduction

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés des différentes phases du titane. L'étude du titane est importante du point de vue fondamental car la compréhension des éléments correspondant au remplissage de la couche $3d$ est encore loin d'être satisfaisante. Le titane est l'un des premiers éléments de transition. Il possède un nombre encore raisonnable d'électrons à modéliser, tout en présentant les difficultés liées à la modélisation de la couche $3d$. Quand les problèmes de modélisation rencontrés ne sont pas spécifiquement liés au titane, mais représentent une tendance générale parmi les éléments de transition, nous étendons notre analyse à d'autres matériaux comme le dioxyde de titane, le cuivre ou le zirconium.

Le titane métallique se présente sous plusieurs formes solides. La phase α est la phase stable à température et pression ambiantes, elle est de structure hexagonale compacte. La phase β de haute température est de structure cubique centrée. La phase ω découverte pour la première fois en 1963 par Jamieson [1], apparaît sous pression. Elle possède une structure hexagonale à trois atomes peu courante pour un élément pur. Ces différentes phases sont présentées au chapitre 2, ainsi que la structure des autres matériaux étudiés.

Les métaux de transition ont été étudiés de manière systématique dans l'approche des liaisons fortes [2]. Ces modèles permettent d'expliquer la variation des constantes élastiques le long de la série des métaux de transition et les résultats sont satisfaisants. On peut cependant espérer améliorer la précision de l'évaluation de ces constantes par une méthode *ab initio*. De nombreux travaux sont venus compléter le travail original de Ducastelle [2]. Toutefois, ce sont principalement les phases stables à température et pression ambiantes qui ont été étudiées. Ainsi pour le titane, les phases β et ω n'ont pas fait l'objet d'analyses dans cette approche.

Les premiers calculs *ab initio* sur les trois phases du titane sont apparus en 1993 [3], et incluent l'étude des trois phases. Ces études donnent une mauvaise prédiction de la stabilité relative des phases. Les travaux ultérieurs n'ont pas résolu ce problème de stabilité. On trouve notamment des résultats contradictoires : Aguayo *et al.* obtiennent la phase α plus stable que ω, alors que pour Greeff *et al.*[4] c'est le contraire, par la même méthode (FLAPW). La phase ω est donnée la plus stable par la majorité des autres approches

ab initio [5].

Différents niveaux d'approximation sont envisagés selon les phénomènes physiques que nous étudions.

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Je présente les fondements théoriques de la DFT au chapitre 1.

Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en oeuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Ainsi pour simuler l'évolution dynamique d'un matériau, nécessaire à l'étude en température, j'ai privilégié les simulations à l'échelle atomique avec potentiel interatomique.

La DFT servira donc à explorer les propriétés de l'état fondamental du titane à température nulle.

Un autre niveau d'approximation est nécessaire pour les calculs en température. Les atomes ne sont pas traités de manière quantique, mais de manière classique : ce sont les simulations à l'échelle atomique. La modélisation des interactions entre les atomes se fait alors par un potentiel interatomique phénoménologique, dont la forme analytique doit être ajustée, afin de représenter le matériau simulé. J'ai ainsi ajusté les potentiels sur différentes propriétés physiques, dont les constantes élastiques, qui sont présentées au chapitre 3. Les simulations atomiques sont ensuite introduites au chapitre 4.

Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Une approximation consiste à utiliser des pseudopotentiels : cette technique nécessite de séparer les électrons de cœur, qui sont traités dans l'approximation de cœur gelé, des électrons de valence qui sont traités explicitement. Cependant le titane, comme tous les éléments de transition, possède des électrons dits de semi-cœur, quasi atomiques, mais dont l'interaction d'échange avec les électrons de valence est forte. Ces électrons peuvent être traités explicitement dans la valence ou implicitement par la correction de cœur non-linéaire (NLCC).

De manière surprenante nous obtenons des résultats en meilleur accord qualitatif avec l'expérience lorsque les électrons de semi-cœur sont traités dans l'approximation de cœur gelé, que lorsqu'ils sont traités explicitement dans la valence. Nous trouvons en effet que la phase α est prédite correctement comme la plus stable quand les électrons de semi-cœur sont traités implicitement, alors que le traitement explicite prédit la phase ω comme la plus stable. Ce problème d'inversion de stabilité des phases en DFT n'est pas limité au titane métallique, mais se retrouve aussi dans le dioxyde de

titane entre les phases anatase et la phase rutile et dans le zirconium métallique entre les phases α et ω. Nous détaillerons ces résultats au chapitre 5.

Ces problèmes de modélisation ont conduit certains auteurs à affirmer que la phase α du titane n'est pas la phase thermodynamiquement stable à 0 K, et qu'elle apparaîtrait seulement en température. En effet, une extrapolation du diagramme de phase à température nulle prédit la phase ω comme la phase la plus stable. Cependant, aucune des expériences à basse température effectuées sur le titane ne présente de discontinuités, qui seraient la marque d'une transition $\omega \rightarrow \alpha$. Pendant cette thèse, de nouvelles mesures sur la pression de transition $\alpha \rightarrow \omega$ ont été publiées, qui m'ont conduite à modifier le diagramme de phase du titane. J'ai tracé un diagramme de phase corrigé, qui prédit alors la phase α comme la plus stable par extrapolation à T= 0 K, en cohérence avec tous les autres résultats expérimentaux. De plus, j'ai vérifié au cours de cette thèse par une mesure de diffraction aux rayons X, que la phase α ne se transforme jamais en phase ω, même à très basse température (6 K). Nous démontrons ainsi que la phase α est la phase stable à température et pression nulles (§ 7.7).

L'étude approfondie de l'approximation de cœur figé pour les électrons de semi-cœur permettra de conclure que la stabilité des phases en DFT-LDA pour un calcul de référence traitant explicitement les électrons de semi-cœur est bien prédite de manière erronée. La raison de l'écart par rapport au calcul de référence, constaté pour le traitement implicite, est expliquée au chapitre 5.

Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles. Nous étudierons de façon systématique l'effet de l'utilisation des fonctionnelles LDA (approximation de la densité locale) et GGA (correction de gradient généralisé) sur la modélisation du titane.

Au delà de l'erreur commise par la fonctionnelle d'échange et corrélation, les calculs statiques DFT négligent les contributions énergétiques provenant du mouvement des atomes, la plus grande contribution venant de l'énergie de point zéro. L'évaluation de cette énergie pour les trois phases du titane par les constantes élastiques nous permettra de conclure sur le statut des calculs DFT dans l'état de l'art : même si l'énergie de point zéro favorise la phase α, la correction n'est pas suffisante pour obtenir l'accord avec l'expérience.

Les électrons de semi-cœur ayant une influence importante sur le calcul, je me suis demandée si la fonctionnelle d'échange et corrélation standard LDA, était adaptée à la description de ces états quasi-atomiques. En effet il est connu que la LDA commet une erreur sur les états localisés [6] comme les états de semi-cœur. Cette erreur est principalement due aux effets d'auto-interaction électronique : à cause de l'approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation, un électron interagit avec lui-même, ce qui n'est

pas physique. Perdew et Zunger en 1981 [6] ont développé une méthode pour corriger la fonctionnelle d'échange et corrélation de cette auto-interaction. J'ai pris en compte cette correction pour les états de semi-cœur du titane, dans une approximation atomique. Je présente la méthode développée pour introduire la correction SIC et discute les résultats obtenus pour la première fois sur un métal de transition et son oxyde au chapitre 6.

Il n'existe pas, à ma connaissance, de mesures expérimentales des constantes élastiques de la phase ω, car il est très difficile d'obtenir un échantillon monocristallin de cette phase à cause de la transition de phase. Les calculs *ab initio* m'ont permis d'accéder aux constantes élastiques des trois phases du titane (chapitre 7). L'évaluation précise des constantes élastiques par le calcul nécessite de prendre en compte la contribution venant de la relaxation des degrés de liberté internes. J'étudie cet effet pour la première fois sur les phases α et ω. A l'issue de cette étude, j'ai finalisé un programme permettant d'analyser les constantes élastiques internes quelle que soit la structure cristallographique considérée. Parallèlement, j'ai établi un protocole de calcul permettant de connaître la précision des calculs de constantes élastiques dans les hypothèses de nos calculs. Pour la phase α des valeurs expérimentales à très basses températures sont connues et l'accord du calcul avec l'expérience est excellent. Je détaille le protocole de calcul et présente mes résultats au chapitre 7.

A l'aide des constantes élastiques *ab initio* et des données expérimentales, j'ai ajusté des potentiels interatomiques en tenant compte des trois phases du titane simultanément. Cependant je n'ai pas pu utiliser les différences d'énergie *ab initio* entre phases puisque les stabilités relatives sont mal prédites, j'ai déduit des données expérimentales les valeurs nécessaires à l'ajustement. Deux types de potentiels ont été étudiés : un potentiel de type Finnis-Sinclair [7, 8], qui ne permet pas d'obtenir une stabilité des phases correcte et un potentiel de type Vitek [9] qui permet d'obtenir un ordre des phases correct et des constantes élastiques en bon accord avec les calculs *ab initio* et l'expérience (chapitre 8).

Première partie

Présentation des matériaux étudiés et des méthodes

Chapitre 1

Approche *ab initio*

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Nous avons utilisé dans ce manuscrit pour les équations de la mécanique quantique les unités atomiques, c'est-à-dire $\hbar = 1$, $e^2 = 1$ et $m_e = 1$, ce qui donne des énergies en Hartree.

1.1.1 Fondements théoriques

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer où les degrés de liberté des noyaux et des électrons sont découplés à cause de la très grande différence de masse. Les électrons réagissent donc instantanément aux changements de positions des ions et on peut alors résoudre les équations concernant les électrons en considérant que la position des noyaux est fixe. Pour déterminer l'état fondamental de N_e électrons, il faut calculer les énergies propres et les fonctions propres du Hamiltonien à plusieurs corps :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha\|} + \sum_{j<i}^{N_e} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \tag{1.1}$$

où les indices i et j parcourent l'ensemble des électrons et l'indice α l'ensemble des noyaux. On appelle V le potentiel extérieur pour les N_e électrons et v le potentiel extérieur pour un électron.

$$V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha\|} \tag{1.2}$$

Il faut donc résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H\left(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{N_e}\right) \psi\left(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{N_e}\right) = E\psi\left(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{N_e}\right) \tag{1.3}$$

où les variables $\mathbf{x}_i$ désignent à la fois les variables d'espace $\mathbf{r}_i$, et les variables de spin $\mathbf{s}_i$.

Comme le nombre N_e d'électrons pour un solide est de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_a \simeq 10^{23}$, le problème doit être simplifié pour pouvoir être résolu. Pour cela on cherche à substituer l'inconnue du problème $\psi\left(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{N_e}\right)$, par la variable $\rho\left(\mathbf{x}\right)$ qui est la densité électronique définie par :

$$\rho\left(\mathbf{x}\right) = N_e \sum_{s_i \neq s_1} \int d\mathbf{r}_2 \ldots \int d\mathbf{r}_{N_e} \psi^*\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{N_e}\right) \psi\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{N_e}\right) \tag{1.4}$$

L'intégration se fait sur toutes les variables d'espace sauf une et sur toutes les variables de spin. Il peut sembler impossible à première vue de condenser autant l'information, puisque nous sommes passés d'une inconnue à $3N_e$ variables, à une inconnue à 3 variables (si on néglige le spin). Pourtant, le premier théorème de Hohenberg et Kohn [10] autorise cette substitution de manière rigoureuse. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn permet aussi d'affirmer que la résolution de ces équations peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie. Ces théorèmes sont démontrés en annexe A.

1.1.2 L'approche de Kohn et Sham

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental de tout système par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ. Elle s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{1.5}$$

où v est le potentiel externe défini par (1.2) et $F[\rho]$ est une fonction universelle ne dépendant pas du système.

Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F[\rho]$. Il faut donc trouver une approximation de $F[\rho]$ qui explicite l'expression à minimiser. Nous pouvons décomposer $F[\rho]$ sous la forme :

$$F[\rho] = T[\rho] + W[\rho] \tag{1.6}$$

où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W[\rho]$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ, plus des termes quantiques E_{xc} :

$$W[\rho] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \tag{1.7}$$

Il reste alors à déterminer le terme cinétique $T[\rho]$ et les termes d'échange et corrélation E_{xc}. Une approche a été proposée par W. Kohn et L. Sham [11] en 1965 pour résoudre ce problème en passant par un problème auxiliaire d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Ceci nous donne la forme fonctionnelle de T et remplace v par un potentiel effectif :

$$H_s = T_s + V_s = \sum_{i=1}^{N_e} (-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i)) \tag{1.8}$$

où H_s est le Hamiltonien de N_e électrons n'interagissant pas. Alors il existe une fonctionnelle $E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ dont la minimisation donne la densité exacte de l'état fondamental ρ_s. $T_s[\rho]$ est également une fonctionnelle universelle, qui représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas. Dans ce cas on peut toujours écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} det[\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_{N_e}] \tag{1.9}$$

où les ϕ_i sont des fonctions d'onde monoélectroniques.

L'énergie cinétique se met alors sous la forme simple :

$$T_s = \sum_i f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle, \tag{1.10}$$

où f_i est le nombre d'occupation de l'orbitale ϕ_i compris entre 0 et 1. La densité se met sous la forme

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{1.11}$$

L'énergie totale correspondante est une fonctionnelle explicite des orbitales ϕ_i et s'écrit :

$$E_s[\{\phi_i, f_i\}] = -\frac{1}{2}\sum_i \int f_i \phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_i \int f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 v_s(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{1.12}$$

Pour trouver les équations régissant les ϕ_i, nous devons minimiser $E_s[\{\phi_i, f_i\}]$ sous la contrainte que les orbitales soient orthonormales :

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad = \quad \delta_{ij} \tag{1.13}$$

Nous devons donc minimiser le Lagrangien généralisé :

$$\Omega[\{\phi_i, f_i\}, \{\lambda_{ij}\}] = E_s[\{\phi_i, f_i\}] - \sum_{ij} \lambda_{ij}(\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \delta_{ij}) \tag{1.14}$$

et trouver les multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} qui assurent l'orthonormalité. δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

On constate qu'intervertir i et j dans l'expression de la contrainte revient à évaluer son complexe conjugué. Comme la contrainte est réelle, la contrainte ou son conjugué doivent donner la même solution au minimum de la fonctionnelle. Nous avons donc $\lambda_{ji}^* = \lambda_{ij}$. Comme la matrice (λ_{ij}) solution du problème est une matrice hermitienne de dimension N_e, nous pouvons la diagonaliser. Les valeurs propres ε_i sont réelles et la matrice de passage (U_{ij}) est unitaire. On appelle ε la matrice diagonale, dont les éléments diagonaux sont les ε_i, alors :

$$(\lambda) = ({}^tU^*)(\varepsilon)(U) \tag{1.15}$$

Nous pouvons définir une transformation unitaire sur l'ensemble $\{\phi_i\}$ de la façon suivante :

soit le vecteur dépendant de $\mathbf{r}$,

$$(\phi) = (\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \ldots, \phi_{N_e}(\mathbf{r})) \tag{1.16}$$

Nous pouvons lui appliquer la matrice U. Ceci nous donne un vecteur dépendant de $\mathbf{r}$, $(\psi) = (\psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r}), \ldots, \psi_{N_e}(\mathbf{r}))$. Plus formellement :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_k U_{ik}\phi_k(\mathbf{r}) \tag{1.17}$$

Regardons l'effet d'une transformation unitaire TU sur la densité ρ :

$$TU\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}) = \sum_{ikl} U_{ik}U_{il}^*\phi_k(\mathbf{r})\phi_l^*(\mathbf{r}) \tag{1.18}$$

Comme U est unitaire, son inverse est égal à son adjoint :

$$\sum_i U_{ki}^{-1}U_{il} = \sum_i U_{ik}^*U_{il} = \delta_{kl} \tag{1.19}$$

donc

$$TU\rho(\mathbf{r}) = \sum_{kl} \delta_{kl}\phi_k(\mathbf{r})\phi_l^*(\mathbf{r}) = \sum_k \phi_k(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \tag{1.20}$$

Toute transformation unitaire laisse donc ρ invariante. On peut démontrer de la même manière que T_s est invariant. La fonctionnelle $E[\{\phi_i, f_i\}]$ est donc invariante par transformation unitaire.

L'état fondamental doit minimiser le Lagrangien généralisé :

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\phi_i} = \left(\frac{\delta\Omega}{\delta\phi_i^*}\right)^* = 0 \tag{1.21}$$

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\lambda_{ij}} = 0 \tag{1.22}$$

Ceci nous donne :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + v_s(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = h_s\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \tag{1.23}$$

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}$$

soit en notation matricielle

$$(h_s\phi) = (\lambda)(\phi) \quad , \quad (h_s\phi) = ({}^tU^*)(\varepsilon)(U)(\phi) \tag{1.24}$$

$$\tag{1.25}$$

Si nous appliquons (U) à gauche :

$$(U)(h_s\phi) = (\varepsilon)(U)(\phi) \tag{1.26}$$

Or h_s ne dépend pas de l'indice de l'orbitale i, et h_s est un opérateur linéaire. Il est donc indifférent d'appliquer l'opérateur h_s avant ou après la transformation unitaire :

$$(h_s\psi) = (\varepsilon)(\psi) \tag{1.27}$$

Nous avons donc transformé notre problème (1.21) et (1.22) en un problème aux valeurs propres où les ε_i sont les valeurs propres et $\psi_i = ((U)(\phi))_i$ sont les vecteurs propres.

Nous avons détaillé ici le mécanisme de simplification des équations de Kohn et Sham pour expliquer plus clairement pourquoi cette simplification n'a pas lieu quand on utilise une fonctionnelle qui n'est pas invariante par transformation unitaire. C'est en particulier le cas pour la fonctionnelle corrigée de l'auto-interaction électronique (SIC) que nous allons étudier au chapitre 6.1 [1].

Revenons maintenant au problème des électrons interagissant : l'hypothèse centrale de Kohn et Sham est que pour tout système en interaction,

[1] Dans le cas le plus simple, nous aurions pu obtenir le même résultat en appliquant la transformation unitaire directement à la fonctionnelle $E_s[\{\phi_i, f_i\}]$, puisqu'elle est invariante, et dériver directement les équations sous leur forme diagonale.

on peut trouver un potentiel v_s tel que la densité exacte du système $\rho(\mathbf{r})$ soit égale à $\rho_s(\mathbf{r})$, la densité du système d'électrons indépendants. On a donc remplacé un problème d'électrons interagissant par un problème fictif plus simple où les électrons n'interagissent pas, mais évoluent dans un potentiel effectif. Un système acceptant ce type de représentation est dit v-non-interagissant-représentable [12]. v_s est appelé potentiel effectif. Pour calculer ce dernier, on réécrit l'énergie totale du système sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.28)$$

Ici E_{xc} change de définition par rapport à l'équation (1.7) puisque :

$$E_{xc} \Rightarrow E_{xc} + T - T_s \quad (1.29)$$

Elle contient donc une partie de l'énergie cinétique qui n'est pas dans $T_s[\rho]$.

Pour trouver v_s, on écrit que ρ doit minimiser les 2 fonctionnelles $E_s[\rho]$ et $E[\rho]$. L'équation sur la dérivée de $E[\rho]$ et $E_s[\rho]$ par rapport à ρ nous donne alors :

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \quad (1.30)$$

$v_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ désigne le potentiel d'échange et corrélation

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.31)$$

$$v_{Hartree} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.32)$$

et $v_{Hartree}$ le potentiel de Hartree. Nous nous sommes limités ici au système v-non-interagissant-représentable. De la même manière que pour le théorème de Hohenberg et Kohn, on peut étendre la définition de T_s sur un ensemble moins limité et montrer que l'approche de Kohn et Sham est toujours valable tant que l'état fondamental est non-dégénéré.

En résumé pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on part d'une densité $\rho(\mathbf{r})$ initiale, à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif grâce à l'équation (1.30). On résout alors le problème aux valeurs propres (1.27), qui nous donne les ψ_i à partir desquels nous pouvons calculer ρ. On procède ainsi par itérations successives jusqu'à ce que la densité n'évolue plus d'une itération à l'autre. En pratique on s'attache à ce que l'énergie totale ne varie plus à un seuil de tolérance près et on appelle ceci atteindre l'autocohérence.

1.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des

orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

1.2.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [13]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [14, 15]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Vaals sont en jeu.

1.2.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [16] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA [17, 18]. C'est pourquoi dans la partie résultats de cette thèse nous avons systématiquement comparé les stabilités relatives des phases ainsi que les constantes élastiques obtenues en GGA et en LDA.

1.3 Calculs dans le solide avec les ondes planes

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}).\mathbf{r}}$.

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure :

$$\mathbf{k}^2 + \mathbf{G}^2 \leq E_{cutoff} \tag{1.33}$$

Ainsi pour obtenir une base plus complète il suffit d'augmenter E_{cutoff}. C'est une des grandes forces des méthodes en ondes planes, car cela permet de ramener l'étude de la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre.

1.3.1 Calcul de la contrainte et de la force

Avec l'énergie nous avons accès à un ensemble important de propriétés physiques, comme les paramètres de maille d'équilibre, qui minimisent l'énergie, les équations d'état, ou l'énergie relative entre différentes phases.

Le tenseur des contraintes et les forces s'exerçant sur les atomes se déduisent aussi de l'énergie totale par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}}\right) \tag{1.34}$$

$$F_i^\alpha = \frac{\partial E}{\partial \omega_i^\alpha} \tag{1.35}$$

où i et j sont des indices cartésiens, σ_{ij} est une composante du tenseur des contraintes, ε_{ij} est une composante du tenseur des déformations, F_i^α est une composante du vecteur de la force s'exerçant sur l'atome α et ω_i^α une composante du vecteur de la position de l'atome α. Les définitions sont approfondies au chapitre 3.

Cependant avec la méthode des ondes planes, nous avons un accès direct au tenseur des contraintes et aux forces. En effet, on peut, grâce au théorème d'Hellmann et Feynman [19–21], calculer facilement les dérivées premières de l'énergie de manière exacte. En effet, si un Hamiltonien dépend d'un paramètre λ, alors :

$$\frac{d < \psi_\lambda | H_\lambda | \psi_\lambda >}{d\lambda} = < \psi_\lambda | \frac{dH_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda > \tag{1.36}$$

où ψ_λ sont les fonctions propres de H_λ. Nielsen et Martin [22, 23] ont dérivé de manière analytique $\frac{dH_\lambda}{d\lambda}$ pour les forces et le tenseur des contraintes avec la méthode des ondes planes. Comme ψ_λ est connue, $\frac{d<\psi_\lambda|H_\lambda|\psi_\lambda>}{d\lambda} = \frac{dE}{d\lambda}$ peut s'évaluer numériquement, quasiment sans aucun temps de calcul supplémentaire.

La méthode de Nielsen et Martin a été implantée de manière standard dans les codes d'ondes planes pour le calcul de la contrainte, et pour le calcul de la force ([23, 24]).

1.4 Utilité et sens physique des pseudopotentiels

L'idée d'utiliser des pseudopotentiels provient d'abord de la constatation que les modèles d'électrons presque libres (Drude) donnent d'assez bonnes descriptions des propriétés métalliques [25]. Pourtant le potentiel ressenti par les électrons dans le métal est constitué d'une superposition de potentiels atomiques qui prennent des valeurs très grandes au voisinage du noyau. Le véritable potentiel est donc très loin du potentiel pratiquement constant que suppose le modèle de Drude. Ce paradoxe est résolu si on introduit le concept d'électrons de cœur et d'électrons de valence. Les électrons de cœur très liés au noyau sont à peine affectés par l'environnement chimique de l'atome et écrantent très efficacement le potentiel créé par le noyau. Ce concept ne se limite pas aux métaux, mais se généralise à l'ensemble des matériaux. Les métaux présentent en plus la particularité supplémentaire que l'écrantage par les électrons de valence du noyau et des électrons de cœur est très efficace, donc les électrons de valence ressentent beaucoup moins l'attraction du noyau.

Ce sont donc les électrons de valence qui déterminent principalement les propriétés des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} peut alors être décrite par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est dans notre cas approché par un pseudopotentiel.

Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, du moins dans le métal, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes [25]. Cependant, dans la région située près du noyau, les états de valence ne peuvent pas être proches d'une onde plane. En effet les états de valence sont orthogonaux aux états de cœur et présentent de ce fait de nombreux zéros appelés aussi nœuds. Ces oscillations rapides nécessitent un très grand nombre d'ondes planes pour pouvoir être correctement représentées et donc un temps de calcul très long.

Pour éviter ce problème, les fonctions d'onde de valence et le potentiel sont alors très adoucis dans la région près du noyau. Le modèle perd alors sa pertinence dans cette région. Une construction astucieuse du pseudopotentiel permet toutefois de conserver la plus grande partie de l'information dès qu'on s'éloigne de la région de cœur [26].

Pour que le pseudopotentiel soit intéressant à utiliser, il doit être transférable. C'est-à-dire qu'une fois créé dans un environnement chimique donné, généralement l'atome isolé, il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimiques, comme le solide. Ainsi, on pourra générer le pseudopotentiel dans une configuration simple à calculer (par exemple

atomique) et ensuite le transférer dans des configurations beaucoup plus complexes. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'onde du solide.

1.5 Pseudopotentiels à norme conservée

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudopotentiels à norme conservée ont été élaborés. Un pseudopotentiel est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée (pas forcément l'état fondamental) satisfaire quatre propriétés :

- Les valeurs propres de référence (obtenues par le calcul avec tous les électrons) et les valeurs propres du calcul avec le pseudopotentiel doivent être identiques (1.37)
- Les fonctions d'onde réelles et les fonctions d'onde obtenues avec le pseudopotentiel doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c^l. (1.38)
- L'intégrale, entre 0 et r_c^l, de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudopotentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (propriété de conservation de la norme). (1.39)
- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la fonction d'onde pseudisée doivent être identiques au delà de r_c^l, ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie. (1.40)

Les propriétés (1.37) et (1.38) assurent la précision numérique du pseudopotentiel. La propriété (1.39) assure que le potentiel électrostatique créé par cette densité sera "vu" comme le potentiel réel au delà de r_c^l. La dernière propriété permet de minimiser l'erreur lors du changement d'environnement chimique, c'est à dire avec les variations de l'énergie. Ces propriétés ne sont pas indépendantes les unes des autres : la propriété (1.38) est conditionnée par la propriété (1.39), car comme les fonctions d'onde sont normées à 1, il est impossible d'imposer la condition (1.38) si (1.39) n'est pas respectée. Les propriétés (1.39) et (1.40) sont liées l'une à l'autre par la relation :

$$2\pi \left[(r\phi)^2 \frac{\partial^2 ln\phi}{\partial\varepsilon\partial r} \right]_{r=r_c^l} = 4\pi \int_0^{r_c^l} \phi^2 r^2 dr \,. \tag{1.41}$$

Pour la démonstration de cette relation voir [27].

Ces conditions permettent d'obtenir des pseudopotentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. De nombreuses méthodes pour générer des pseudopotentiels ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont :

- La méthode de Bachelet Hamann et Schlüter (BHS), qui la première a souligné l'importance du concept de conservation de norme [26, 28]. Cette méthode est décrite au paragraphe suivant 1.6.

- La méthode de Kerker qui utilise une fonction analytique pour représenter les orbitales de valence dans la région de cœur. Les paramètres de la fonction analytique sont ensuite ajustés pour que les quatre propriétés (1.37)-(1.40) soient respectées [29].

- La méthode de Troullier et Martins [30], qui prolonge la méthode de Kerker en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en $r = 0$. On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, c'est à dire décrits avec un nombre d'ondes planes réduit, car leur rayon de coupure est plus grand.

- Il existe aussi d'autres types de méthodes, générant des pseudopotentiels dits ultra-doux. Ces pseudopotentiels ne sont pas à conservation de norme. Développée d'abord par Vanderbilt [31], l'idée principale de cette méthode est d'abandonner la condition de conservation de la norme pour les fonctions d'onde, et de la réintroduire uniquement pour la densité. En s'affranchissant de cette contrainte, on peut créer des pseudopotentiels nécessitant très peu d'ondes planes pour la description des fonctions d'onde.

Nous avons utilisé la méthode BHS pour générer nos pseudopotentiels. En effet cette méthode donne des résultats précis et elle est couramment utilisée.

1.6 La méthode Bachelet Hamann et Schlüter

Des développements sur cette méthode seront effectués au § 5.3, c'est pourquoi nous la détaillons ici. La représentation d'un élément de numéro atomique Z grâce au pseudopotentiel BHS, s'effectue en cinq étapes :

1.6.1 Calcul de l'atome en DFT

Les niveaux électroniques de l'atome avec tous ses électrons sont calculés grâce à la méthode de la DFT-LDA (expliquée dans le paragraphe 1.1). Pour cela on doit résoudre les équations de Kohn et Sham pour Z électrons en symétrie sphérique, ce qui nous donne un Hamiltonien monoatomique à résoudre. Après séparation des variables angulaires et radiales on peut

écrire la fonction d'onde monoatomique ψ_{lmn} sous la forme $\psi_{lmn}(r,\phi,\theta) = Y_{lm}(\phi,\theta)\chi_{nl}(r)$ où Y_{lm} est l'harmonique sphérique de moment angulaire l, et m sa projection sur l'axe z. On obtient alors l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}(r)\right]\phi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}\phi_{nl}(r) \tag{1.42}$$

avec $\phi_{nl}(r) = r\chi_{nl}(r)$ et $v_{eff}(r) = -\frac{Z}{r} + v_{Hartree}(r,\rho) + v_{xc}(r,\rho)$ où ρ est la densité électronique.

$$\rho(r) = \sum_{nl} f_{nl}|\chi_{nl}|^2 \tag{1.43}$$

avec f_{nl} le nombre d'occupation de l'orbitale nl, et n l'indice de la couche électronique.

$v_{Hartree}(r) = \int_0^\infty \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr'$ et v_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation dont l'approximation la plus utilisée est celle de la densité locale (LDA).

Une fois le problème résolu, on connaît les ϕ_n, les valeurs propres ε_n et le potentiel auto-cohérent v_{eff}. Ce calcul est le calcul de référence pour le pseudopotentiel.

1.6.2 Coupure du potentiel

Pour chaque moment angulaire l, on choisit un rayon de coupure r_c^l, situé après le dernier nœud et généralement avant le dernier pic de la fonction d'onde qu'on va modéliser. Ensuite on coupe le potentiel $v_l(r) = v_{eff}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}$ grâce à une fonction analytique $f(x)$ qui tend vers 0 quand $x \to \infty$ et vers 1 quand $x \to 0$ en changeant de comportement pour $x = 1$.

$$v_{1l}^{ps} = \left[1 - f(\frac{r}{r_c^l})\right] v_l(r) + c_l f(\frac{r}{r_c^l}) \tag{1.44}$$

Le coefficient c_l est calculé numériquement de la manière suivante : la solution $\phi_{1,l}^{ps}$ de l'équation

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + v_{1l}(r)\right]\phi_{1,l}^{ps}(r) = \varepsilon_l^{ps}\phi_{1,l}^{ps}(r) \tag{1.45}$$

de plus basse énergie ε_l^{ps}, vérifie $\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_{nl}$, ε_{nl} étant la valeur propre de référence – celle du problème initial avec tous les électrons. Ainsi la propriété (1.37) est satisfaite. De plus, la fonction d'onde $\phi_{1,l}^{ps}$ est sans nœud car c'est la solution de plus basse énergie.

Une fonction donnant de bons résultats pour $f(x)$ est $f(x) = exp(x^\lambda)$ avec $\lambda = 3.5$.

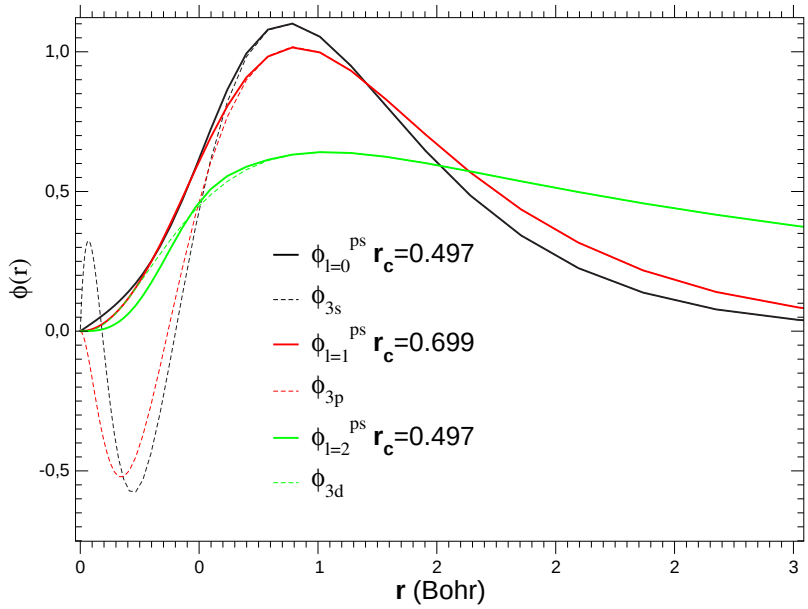


FIG. 1.1 – Comparaison des fonctions d'onde de référence du titane avec les fonctions d'onde pseudisées. Rayon de coupure en Bohr.

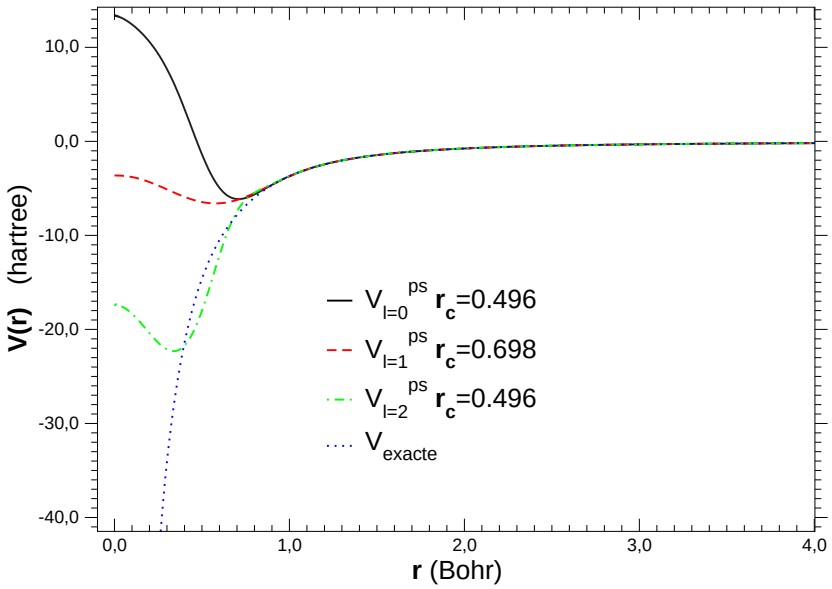


FIG. 1.2 – Comparaison du pseudopotentiel avec le potentiel exact avant désécrantage. Rayon de coupure en Bohr.

1.6.3 Conservation de la norme

Comme la fonction $f(x)$ disparaît pour $x > 1$, la fonction d'onde normalisée $\phi^{ps}_{1,l}$ et la vraie fonction d'onde $\phi_n(r)$ sont solutions de la même

équation différentielle dans la région $r > r_c^l$ et possèdent les mêmes conditions aux limites. Elles sont donc égales à une constante multiplicative près γ_l. Pour éliminer cette constante et respecter la propriété (1.39), ϕ_{1l}^{ps} est modifiée dans la région de cœur :

$$\phi_{2,l}^{ps}(r) = \gamma_l \left[\phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f(\frac{r}{r_c^l}) \right] \tag{1.46}$$

où δ_l est solution de l'équation

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[\phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f(\frac{r}{r_c^l}) \right]^2 dr = 1 \tag{1.47}$$

assurant ainsi la conservation de la norme.

1.6.4 Inversion de l'équation de Schrödinger

On a maintenant construit une fonction d'onde $\phi_{2,l}^{ps}$ vérifiant les quatre propriétés énoncées, sans nœud et générée à partir d'un potentiel fini à l'origine, donc plus doux que le potentiel de départ. Pour obtenir le potentiel, dont cette fonction d'onde est solution de plus basse énergie, on inverse l'équation de Schrödinger radiale.

$$v_{2l}^{ps}(r) = \frac{\frac{1}{2}\frac{d^2\phi_{2,l}^{ps}(r)}{dr^2} + \varepsilon_{nl}\phi_{2,l}^{ps}}{\phi_{2,l}^{ps}} \tag{1.48}$$

Nous avons donc obtenu v_{2l}^{ps}et $\phi_{2,l}^{ps}$ comme solution de notre problème. Nous avons donc $v_l^{ps} = v_{2l}^{ps}$ le pseudopotentiel que nous cherchions et $\phi_l^{ps} = \phi_{2,l}^{ps}$ la fonction d'onde associée, que nous appelons fonction d'onde pseudisée.

1.6.5 Désécrantage

Le potentiel de départ est la somme de deux termes : un terme correspondant à l'attraction du noyau, le potentiel ionique, et un terme correspondant à l'attraction mutuelle des électrons, le potentiel d'écrantage autocohérent. Il faut donc désécranter le potentiel v_l^{ps} pour que la partie d'écrantage autocohérente puisse être recalculée dans chaque nouvel environnement chimique et ainsi rester cohérente avec cet environnement :

$$v_l^{ion}(r) = v_{2l}^{ps}(r) - v_{Hartree}(r, \rho_v) - v_{xc}(r, \rho_v) \tag{1.49}$$

$$\rho_v(r) = \sum_{nl \text{ états de valence}} f_{nl} |\frac{\phi_{2l}^{ps}}{r}|^2 \tag{1.50}$$

Comme v_{xc} n'est pas linéaire en ρ, $v_{xc}(r, \rho_v + \rho_c) \neq v_{xc}(r, \rho_v) + v_{xc}(r, \rho_c)$. Cette formule est donc une approximation dont l'erreur est petite quand la densité électronique de cœur et celle de valence ne se recouvrent pas. Cette approximation peut être améliorée en introduisant une correction de cœur non-linéaire (cf. § 1.7).

1.7 Correction de cœur non linéaire

Quand on utilise des pseudopotentiels, on fait trois approximations :

- Les électrons de cœur sont figés, c'est-à-dire qu'ils sont insensibles à l'environnement chimique et ni leur fonction d'onde, ni leur niveau d'énergie ne vont évoluer en présence d'autres électrons.

- La région pertinente pour décrire une liaison chimique se situe en dehors de la région de cœur (cette dernière étant plus ou moins la région où sont localisés les électrons de cœur).

- On sépare la contribution des électrons de cœur et des électrons de valence dans l'énergie et le potentiel.

Alors que les deux premières approximations sont intrinsèques à l'utilisation d'un pseudopotentiel, on peut s'affranchir de la troisième approximation grâce à la correction non linéaire de cœur (NLCC) [32].

Nous allons ici détailler l'approximation et expliquer comment on peut s'en affranchir, ce qui nous sera utile pour le paragraphe 5.2. L'énergie totale du système s'écrit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \tag{1.51}$$

où v est le potentiel créé par les ions. Nous avons séparé la densité électronique en une densité de cœur et une densité de valence :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \rho_v(\mathbf{r}) \tag{1.52}$$

Nous voulons maintenant utiliser un pseudopotentiel, donc remplacer v par le pseudopotentiel et ne garder dans $E[\rho]$ que la contribution de la valence. Pour cela on soustrait la contribution de la densité de cœur :

$$E[\rho_v] = E[\rho] - E[\rho_c] \tag{1.53}$$

Or ceci revient à supposer que $E[\rho]$ est linéaire par rapport à la densité. Dans $E[\rho]$, tous les termes sont linéaires par rapport à la densité excepté le terme d'échange et corrélation :

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] \neq E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \tag{1.54}$$

Le même argument s'applique au potentiel effectif de Kohn et Sham dont les composantes dépendent linéairement de ρ excepté le terme d'échange et corrélation. Nous négligeons donc la non-linéarité de l'échange et corrélation quand nous utilisons un pseudopotentiel.

Cette approximation est justifiée dans les cas où la densité de cœur et la densité de valence sont bien séparées spatialement. En effet, dans ce cas, $\rho = \rho_c$ dans la région de cœur et $\rho = \rho_v$ en dehors de cette région. Comme $E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, la partie non linéaire en ρ ne dépend que

localement de la densité, donc on peut intégrer séparément dans la région de cœur, puis dans la région de valence. Comme chaque densité est nulle en dehors de sa région (pas de recouvrement), on peut prolonger l'intégrale sur tout l'espace.

Dans le cas où le recouvrement ne peut pas être négligé, nous devons prendre en compte le caractère non-linéaire de l'échange et corrélation [32]. Pour cela on définit l'énergie d'échange et corrélation associée à la valence comme :

$$E_{xc}[\rho_v] = E_{xc}[\rho_c + \rho_v] - E_{xc}[\rho_c] \tag{1.55}$$

ρ_c est prise égale à la densité de cœur de la configuration atomique qui a servi à générer le pseudopotentiel, en cohérence avec l'approximation de cœur figé.

Cependant, en réintroduisant la densité de cœur dans le calcul, nous avons réintroduit une fonction qui varie très rapidement dans l'espace. En effet, la densité électronique de cœur est confinée dans la région de cœur qui est très petite. Il faudra donc un grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement cette densité, alors que justement avec les pseudopotentiels nous avions éliminé les variations rapides de la densité de valence dans la région de cœur. Donc dans cette région de cœur, la densité de valence issue du pseudopotentiel ne ressemble plus du tout à la vraie densité de valence. Il n'est donc pas pertinent de calculer l'effet de la non-linéarité entre la vraie densité de cœur et la densité de valence modifiée par le pseudopotentiel.

Ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région en dehors de la région de cœur, c'est-à-dire uniquement le pied de la densité de cœur. Nous allons donc adoucir la densité de cœur dans le même esprit que pour les états de valence, en conservant la densité exacte pour $r > r_{NLCC}$. On choisit r_{NLCC} suffisamment petit pour décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur, mais le plus grand possible pour que la densité de cœur varie le moins possible (cf. fig. 1.3). En pratique pour Ti, comme r_{NLCC} se situe au-delà de la région de cœur, ρ_c est essentiellement produite par les électrons de semi-cœur.

1.8 Potentiel séparable

1.8.1 Le pseudopotentiel de Kleinman et Bylander

En construisant les pseudopotentiels, nous avons dû introduire un potentiel par moment angulaire l (cf. § 1.6). Pour pouvoir utiliser ce potentiel avec n'importe quelle base, il faut que la fonction de base puisse se projeter sur chaque harmonique sphérique de moment angulaire l. Le pseudopotentiel doit s'écrire :

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} \langle \mathbf{r}|Y_{lm}\rangle v_l \langle Y_{lm}|\mathbf{r}'\rangle = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) v_l(r) Y_{lm}(\theta', \phi') \tag{1.56}$$

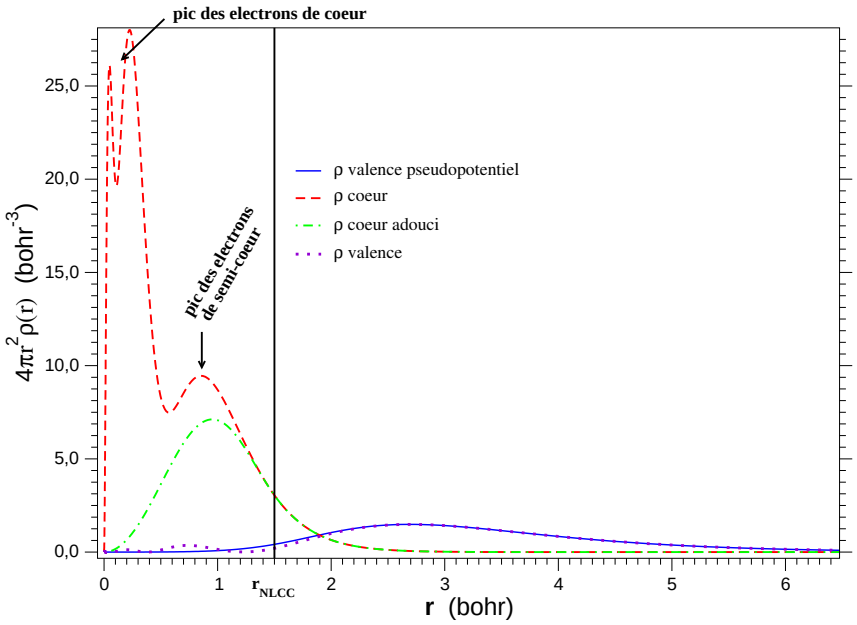


FIG. 1.3 – Densité atomique du titane en configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^0 4s^2 4p^2$ ($[\mathrm{Ar}]=1s^2 2s^2 2p^6$).

On dit alors que le potentiel est semi-local, car il dépend des coordonnées de deux points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$, mais seulement par les coordonnées angulaires θ, ϕ. La somme sur l est infinie pour l'expression exacte, or on ne dispose généralement d'un potentiel que pour les moments angulaires $l \leq l_{max}$. Il faut pourtant un potentiel pour les moments angulaires supérieurs. On sépare alors le potentiel en une partie locale, valable pour tous les moments angulaires supérieurs à l_{max} et une partie non-locale valable pour les moments angulaires plus petits, qui sont donc les mieux décrits. La partie locale doit avoir un comportement loin du noyau proche du comportement ionique en $\frac{-Z}{\|\mathbf{r}\|}$. C'est pourquoi on choisit le plus souvent l'un des v_l comme partie locale. Le potentiel s'écrit donc maintenant :

$$v_{SL} = v_{loc} + \sum_{lm}^{l_{max}} |Y_{lm}\rangle (v_l - v_{loc}) \langle Y_{lm}| \tag{1.57}$$

$$\delta v_l = |Y_{lm}\rangle (v_l - v_{loc}) \langle Y_{lm}| \tag{1.58}$$

Or, calculer le facteur de forme des potentiels semi-locaux est coûteux en temps de calcul avec la méthode des ondes planes. En effet pour n ondes planes et m points dans la zone de Brillouin, il va falloir évaluer en chaque point $\mathbf{k}$ et pour chaque moment angulaire les intégrales $\langle \mathbf{k}+\mathbf{G}|\delta v_l|\mathbf{k}'+\mathbf{G}'\rangle$, soit $lmn\frac{n+1}{2}$ intégrales (la matrice est symétrique).

Pour éviter cela, on fait une approximation supplémentaire et on utilise le potentiel mis sous la forme de Kleinman et Bylander [33]. Ce potentiel

se construit grâce à l'équation :

$$v_{NL} = v_{loc} + \sum_{lm}^{l_{max}} \frac{|\delta v_l Y_{lm}\phi_l^{ps}\rangle\langle\delta v_l Y_{lm}\phi_l^{ps}|}{\langle Y_{lm}\phi_l^{ps}|\delta v_l|Y_{lm}\phi_l^{ps}\rangle} \tag{1.59}$$

où ϕ_l^{ps} est la fonction d'onde pseudisée de l'équation (1.46). Ce potentiel est dit pleinement non-local. Il possède la propriété très intéressante d'être complètement factorisé. Ainsi on a besoin de calculer seulement lnm intégrales du type $\langle \mathbf{k}+\mathbf{G}|\delta v_l Y_{lm}\phi_l^{ps}\rangle = A(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ et ensuite la matrice entière s'obtient par simple multiplication $A_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'+\mathbf{G}'} = A(\mathbf{k}+\mathbf{G})A(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')$.

Ce potentiel reproduit bien le potentiel semi-local pour l'atome car :

$$v_{NL}|\phi_l^{ps}\rangle = v_{SL}|\phi_l^{ps}\rangle = \varepsilon^{ae}|\phi_l^{ps}\rangle \tag{1.60}$$

Pour le solide, il constitue une approximation supplémentaire que nous allons détailler au paragraphe suivant.

1.8.2 Forme générale des potentiels séparables

En fait, le potentiel de Kleinman-Bylander est un cas particulier d'une forme beaucoup plus générale de potentiels séparables décrite dans la référence [34]. Prenons un potentiel δV quelconque et une base complète, mais pas forcément orthogonale, de fonctions d'onde ϕ_i. Soit δv_{sep} la forme séparable du potentiel δV :

$$\delta v_{sep} = \sum_{ij} |\delta V\phi_i\rangle W_{ij}\langle\delta V\phi_j| \tag{1.61}$$

où i et j parcourent la base complète que nous avons choisie (ϕ_i) et W_{ij} est la matrice inverse du potentiel dans la base des ϕ_i ; c'est-à-dire :

$$\sum_k W_{ik}\langle\phi_k|\delta V\phi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{1.62}$$

δv_{sep} est bien sous forme séparable, puisque pour évaluer l'opérateur δv_{sep} dans une base quelconque ψ_k, il suffit de calculer les termes $< \delta V\phi_j|\psi_k >$. L'opérateur total s'obtient ensuite par simple multiplication suivant l'équation (1.61). Démontrons maintenant que δv_{sep} est bien un opérateur identique à δV. Soit ψ une fonction d'onde quelconque. ψ se développe sur la base complète des ϕ_i suivant $\psi = \sum_k a_k\phi_k$. Alors,

$$\begin{array}{l} \delta v_{sep}\psi = \sum_{ijk} a_k|\delta V\phi_i\rangle W_{ij}\langle\delta V\phi_j|\phi_k >= \sum_{ik} a_k|\delta V\phi_i\rangle\delta_{ik} \\ \delta v_{sep}\psi = \sum_i a_i|\delta V\phi_i\rangle = \delta V\psi \end{array} \tag{1.63}$$

Dans la pratique cette écriture du potentiel sous forme séparable n'est utile que si le nombre d'états sur lesquels on projette, c'est-à-dire la taille de la

base ϕ_i, est réduit. Par exemple, pour le potentiel de Kleinman-Bylander, on choisit de représenter le potentiel sur la base constituée d'une fonction d'onde atomique par moment angulaire.

Si on tronque la somme dans (1.61) en ne prenant que $\{\phi_1, ..., \phi_{nb}\}$ on constate que le potentiel séparable est identique au potentiel d'origine dans le sous-espace vectoriel engendré par $\{\phi_1, ..., \phi_{nb}\}$ et qu'il est nul en dehors de ce sous-espace. L'approximation qui consiste à tronquer la somme n'est donc valable que si l'espace vectoriel engendré par les fonctions d'onde de Kohn et Sham du calcul est proche de l'espace vectoriel sur lequel on a créé le pseudopotentiel.

Cette approche est intéressante dans le cas des éléments tels que le titane qui possèdent plus d'un électron pertinent par moment angulaire, car elle permet d'améliorer la précision du potentiel de Kleinman-Bylander en prenant en compte autant d'orbitales que nécessaire par moment angulaire.

Ce formalisme qui permet de prendre en compte plusieurs fonctions d'onde par moment angulaire, a été largement utilisé pour les pseudopotentiels ultra-doux [31] et possède un lien très étroit avec la méthode PAW (Projector Augmented-Wave method) [35]. Par contre il a été très peu utilisé pour les pseudopotentiels à conservation de norme, car un certain problème lié à l'hermiticité de l'opérateur potentiel n'était pas résolu [36, 37]. Nous montrerons que ce problème peut être résolu et exposerons les développements nécessaires à l'utilisation de cette méthode au chapitre 5.3.

J'ai présenté les techniques usuelles nécessaires à la résolution des équations de la mécanique quantique pour le solide. Nous verrons plus tard les développements que j'ai introduits dans ces méthodes afin de corriger certaines erreurs induites par les approximations de ces méthodes. Nous allons maintenant nous intéresser à la description précise des matériaux que j'ai étudiés pour cette thèse.

Chapitre 2

Matériaux

Nous présentons ici le titane et son dioxyde. D'autres matériaux ont été étudiés afin de pouvoir faire des comparaisons systématiques. Ces matériaux sont présentés en annexe F.

2.1 Titane

L'étude du titane est importante du point de vue fondamental car la compréhension des métaux de transition est encore loin d'être satisfaisante [14]. Le titane, l'un des premiers éléments de transition, possède un nombre encore raisonnable d'électrons à modéliser, tout en présentant les difficultés liées à la modélisation de la couche $3d$. D'un point de vue technologique le titane métallique est intéressant car léger, et très résistant, aussi bien mécaniquement que face à la corrosion. On l'utilise dans le domaine médical, dans le nucléaire, et surtout dans l'industrie aérospatiale, pour ses propriétés mécaniques et sa légèreté. Sous pression et en température, le titane est le siège de transitions de phases. Les phases ainsi créées peuvent aussi être obtenues par alliages. Leur présence affecte fortement les propriétés mécaniques du métal. On peut trouver une revue sur les propriétés du titane pour l'industrie et son poids économique dans la référence [38].

2.1.1 Présentation des différentes phases du titane

Le titane présente 3 phases différentes : α, β, et ω.

- La phase α est celle que l'on trouve à température et pression ambiantes. C'est une structure hexagonale compacte (hcp, fig. 2.2).

- La phase α transite vers la phase β à 1155 K [40]. C'est une structure cubique centrée (cc, fig. 2.1).

- La phase α transite vers la phase ω sous pression (2 à 17 GPa). La phase ω a une structure cristallographique peu répandue, constituée d'un réseau de Bravais hexagonal (hex) avec 3 atomes par maille (cf. tab. 2.1). Les 3 atomes ne sont pas équivalents et on dit aussi que sa structure est de

TAB. 2.1 – Description des trois phases du titane, les notations cristallographiques sont celles de [39].

	Phase α (hcp)	Phase ω (hex)	Phase β (cc)
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$ N° 194	$P6/mmm$ N° 191	$Im\bar{3}m$ N° 229
Vecteurs de base de la maille	a[1,0,0] $a[-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0]$ $a[0,0,\frac{c}{a}]$	a[1,0,0] $a[-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0]$ $a[0,0,\frac{c}{a}]$	a[1,0,0] a[0,1,0] a[0,0,1]
Site de Wyckoff	c	a :d	a
Symétrie du site	$\bar{6}m2$	$6/mmm$: $\bar{6}m2$	$m\bar{3}m$
Coordonnées cristallines de l'atome	[1/3, 2/3, 1/4] [2/3, 1/3, 3/4]	[0, 0, 0] : [1/3, 2/3, 1/2] [2/3, 1/3, 1/2]	[0, 0, 0]

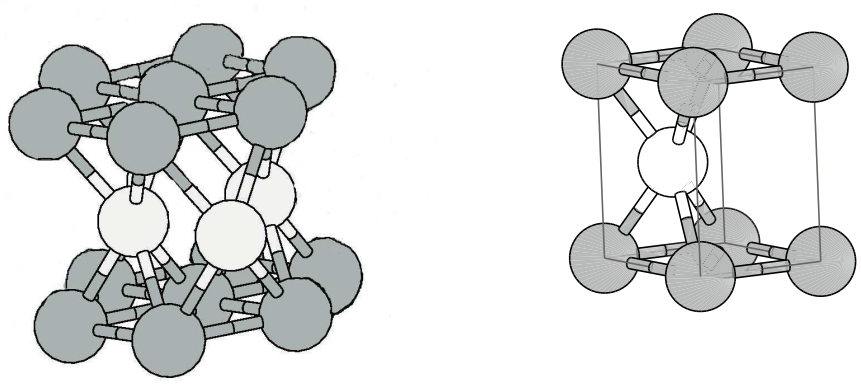


FIG. 2.2 – Structure de la phase α du titane (hcp), maille conventionnelle et maille élémentaire. En blanc les atomes sur le plan $z = 3/4$ et en gris sur le plan $z = 1/4$ (cf. tab. 2.1). Pour plus de clarté, nous avons ramené un atome à l'origine.

type AB_2. Les atomes de type A sont sur le plan de base et les atomes de type B sont sur le plan médian (cf. fig. 2.3). De manière assez surprenante pour une structure apparaissant sous pression, la phase ω a une structure assez ouverte, c'est à dire que dans un modèle de sphères dures, sa compacité est seulement de 0.57, alors que les structures compactes comme hcp, ont une compacité de 0.74. Cependant, au-delà du modèle de sphères dures, la densité expérimentale de la phase ω est plus importante que celle de la phase α, en accord avec le fait que la phase ω apparaît sous pression.

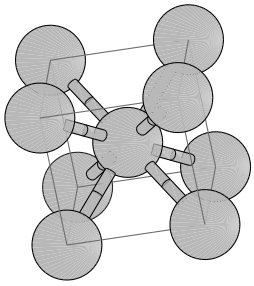


FIG. 2.1 – Structure de la phase β du titane (cc), maille conventionnelle.

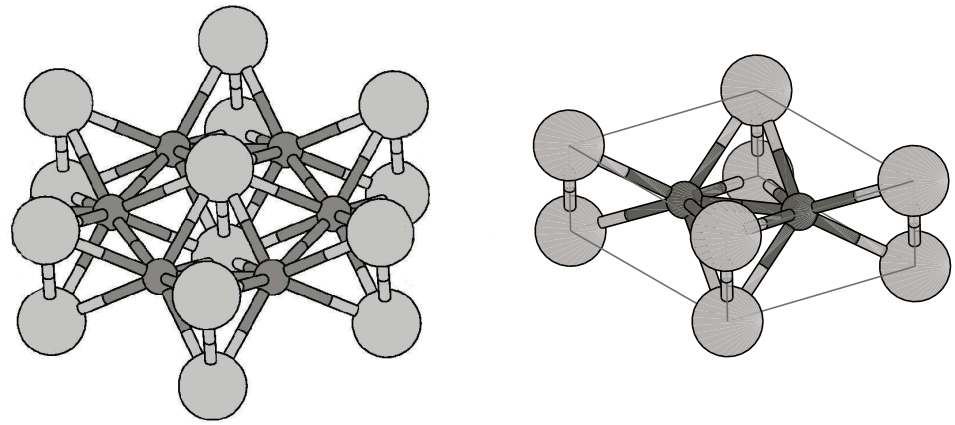


FIG. 2.3 – Structure de la phase ω du titane (hex), maille conventionnelle et maille élémentaire. En gris les atomes de type A sur le plan $z = 0$ et en noir les atomes de types B sur le plan $z = 1/2$ (cf. tab. 2.1). Les atomes B sont représentés avec un plus faible diamètre pour la visibilité de la structure.

2.1.2 Diagramme de phase du titane

Pour connaître le diagramme de phase du titane, nous avons besoin de connaître essentiellement trois paramètres : la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ à pression nulle, la pression de transition $\alpha \rightarrow \omega$ à température ambiante et la position du point triple. Nous allons nous attacher à dessiner ce diagramme de phase du titane à partir des données de la littérature.

- La température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ a été mesurée de nombreuses fois expérimentalement. Pour une revue de ces mesures, on peut consulter les articles [40] et [41]. Les deux revues donnent une valeur légèrement différente de la valeur de la température de transition : les auteurs de la référence [41] ont choisi 1166 K et ceux de la référence [40] 1155 K. Cependant, la grande majorité des expériences citées sont en bon accord avec la valeur de 1155

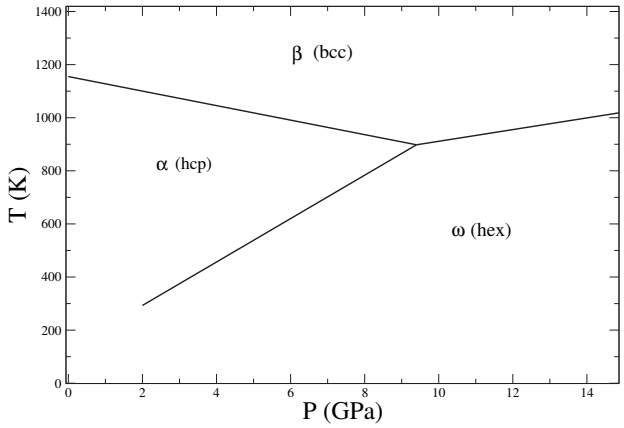


FIG. 2.2 – Diagramme de phase standard du titane.

K. C'est donc cette valeur que nous avons adoptée.

- La transition $\alpha \rightarrow \omega$ présente une hystérésis importante en pression : quand la pression augmente, la phase α transite vers la phase ω, mais si on relâche ensuite la pression, la transition inverse peut être incomplète ou absente [1, 42]. Le titane est alors bloqué dans un état métastable. On peut vérifier que cet état est bien métastable, car si on perturbe l'échantillon, en chauffant [1] ou en usinant [43], il revient à la phase α. Les valeurs expérimentales pour la pression de transition sont assez dispersées de 2 à 17 GPa. Pour une revue des différentes valeurs expérimentales on peut regarder [40] et [44]. Les deux articles de revue [40] et [44] adoptent la valeur de 2 GPa comme valeur de référence pour la pression de transition. Cette valeur est admise pour tracer le diagramme de phase standard du titane [40, 42, 45].

La transition de phase $\alpha \rightarrow \omega$ a aussi été observée sous irradiation par des ions lourds dans notre laboratoire [46], c'était la première observation d'un changement de structure cristalline d'un métal pur sous irradiation.

- Pour le point triple, une seule référence existe [47] qui donne $T = 898$ K et $P = 9.4$ GPa.

Certaines expériences ont révélé d'autres transitions sous pression. Les auteurs de [42] observent une transition $\omega \rightarrow \gamma$ à 116 GPa. La phase γ est décrite comme une structure hcp distordue, ce qui donne une phase orthorhombique avec quatre atomes par maille. L'article [48] présente lui aussi une transition $\omega \rightarrow \gamma$ mais à 128 GPa et ensuite une troisième transition $\gamma \rightarrow \delta$ à 140 GPa. La phase δ est décrite comme une structure cc distordue, bien que ce soit la même structure cristallographique que la phase γ avec des valeurs des paramètres de maille différentes.

Cependant, un autre groupe [49] utilisant un milieu transmetteur de pression ne voit aucune de ces transitions. Il observe à la place une transition

$\omega \rightarrow \beta$ similaire à ce qu'on trouve pour le zirconium et l'hafnium (Zr et Hf ont un diagramme de phase très semblable à celui de Ti, cf. annexe F).

Nous constatons donc que le diagramme de phase du titane n'est pas parfaitement connu.

2.2 Dioxyde de titane

TiO_2 existe sous différentes formes cristallographiques. Nous nous sommes intéressés aux phases anatase et rutile. Comme le titane métallique, TiO_2 possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour plastiques, peintures ou papiers [50]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [51].

2.2.1 Phase rutile

Le groupe d'espace de la phase rutile est $P4_2/mnm$ qui est quadratique, avec le titane sur le site $2a$ et l'oxygène sur le site $4f$ (notation des tables cristallographiques [39]). Ce qui donne 2 atomes de Ti en [0,0,0] et [1/2,1/2,1/2] et 4 atomes d'oxygène en [u,u,0], [-u,-u,0], [u+1/2,1/2-u,1/2] et [1/2-u,u+1/2,1/2] en coordonnées cristallines. La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille a et c, et un paramètre interne u (cf fig. 2.3).

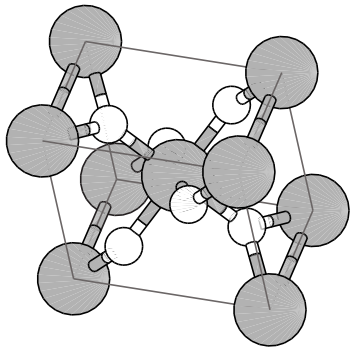


FIG. 2.3 – Structure de la phase rutile de TiO_2. Grandes sphères : Ti. Petites sphères O.

2.2.2 Phase anatase

Le groupe d'espace de la phase anatase est $I4_1/amd$, avec le titane sur le site $4a$ et l'oxygène sur le site $8e$. Ce qui nous donne 2 atomes de Ti en [0,0,0] et [0,1/2,1/4] et 4 atomes d'oxygène en [0,0,u], [0,0,-u], [0,1/2,u+1/4] et [1/2,0,-u+3/4] en coordonnées cristallines (cf. fig. 2.4). La maille conventionnelle est quadratique simple. Toutefois, la maille conventionnelle n'est pas primitive, donc tous les atomes sont présents en double par application de la translation fractionnaire [1/2,1/2,1/2]. La maille primitive est quadratique à base centrée ; les cordonnées des vecteurs de base du réseau de Bravais de la maille primitive sont a=[1/2,-1/2,1/2], b=[1/2,1/2,1/2], c=[-1/2,-1/2,1/2] en coordonnées cristallines. Alors, dans les coordonnées cristallines de la maille primitive, les atomes se situent : pour Ti en [0,0,0] et [0,3/4,1/4], pour O en [0,u,u], [0,-u,-u], [1/2,u+3/4,u+1/4] et [1/2,-u+3/4,-u+1/4].

La phase anatase se décrit au moyen des deux paramètres de maille a et c, et d'un paramètre interne u.

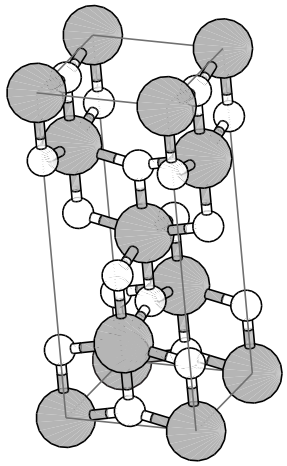


FIG. 2.4 – Structure de la phase anatase de TiO_2, maille conventionnelle. Grandes sphères : Ti. Petites sphères O.

2.3 Discussion sur la stabilité des phases

2.3.1 Titane métallique [1]

Dans la plupart des calculs *ab initio* LDA publiés (FPLMTO [3, 5]) ou GGA (FPLMTO [5, 52] ou pseudopotentiel [53–56] ou FLAPW [4] [2].) on trouve que la phase ω du titane est plus stable que la phase α. Ceci a conduit certains auteurs [3, 52–56] à affirmer que la stabilité des phases du titane à T=0 K n'est finalement pas bien définie expérimentalement, et que de nouvelles expériences trouveraient sans doute un renversement de stabilité en accord avec les calculs *ab initio*. Pour Ti l'argument mis en avant est que si on extrapole le diagramme de phase expérimental à T=0 K, c'est la phase ω qui est prédite plus stable [3, 53]. Cependant, nous verrons que la valeur de la pression de transition retenue habituellement (2 GPa) qui permet de tirer cette conclusion de l'extrapolation est trop faible (cf. § 7.7.1). Avec une valeur plus importante de la pression de transition, cet argument ne tient plus.

De plus, pour Ti, nous disposons de mesures de résistivité et de constantes élastiques [60] à basse température, qui ne présentent aucune anomalie. Des mesures de diffraction X et de chaleur spécifique [61] montrent qu'à 4.2K la phase du titane est hexagonale compacte et l'absence de discontinuité dans les mesures permet de conclure qu'il n'y a pas de transformation de phase entre 4.2 et 300K [41, 61].

A cause de ce faisceau d'indices, nous pensons qu'il y a de très sérieux doutes sur la validité de la conclusion des articles [3, 53] quant à la stabilité de la phase ω à basse température. Il est plus probable que les calculs *ab initio* commettent une erreur. Nous allons donc étudier en détail la question de la stabilité des phases, et chercher les sources possibles d'erreur des calculs *ab initio*.

2.3.2 Dioxyde de titane

Nous nous sommes intéressés au dioxyde de titane car il présente les mêmes problèmes de modélisation de la stabilité des phases. Ainsi, on constate aussi que les calculs *ab initio* prédisent de manière erronée la stabilité de la phase anatase sur la phase rutile [62, 63], ce qui a conduit certains auteurs [63] à affirmer que la phase stable pourrait être la phase anatase, à basse température. Pourtant en ce qui concerne TiO_2, il semble bien établi expérimentalement que la phase anatase est une phase métastable [41, 64].

[1] **Dans ce paragraphe, nous ne discutons que les travaux dans lesquels les états de semi-cœur $3s$ et $3p$ sont annoncés comme explicitement inclus dans la valence (cf § 5.2)**

[2] Deux calculs FLAPW trouvent la phase α plus stable [57, 58], mais le traitement des électrons de semi-cœur n'y est pas bien défini. Un calcul FPLMTO trouve la phase α plus stable, mais c/a n'est pas optimisé [59]

Ceci nous conforte donc dans l'idée que le titane est actuellement mal décrit par les calculs *ab initio*.

Il y a tout de même une exception notable pour TiO_2 : un calcul avec un pseudopotentiel de Teter [65] donne la phase rutile plus stable avec une valeur de la différence d'énergie proche de l'expérience [66].

Chapitre 3

Constantes élastiques

Nous avons besoin d'un calcul très précis des constantes élastiques, car celles de la phase ω ne sont pas connues expérimentalement. Il me faut donc un calcul de référence, afin de pouvoir m'appuyer sur lui pour l'ajustement du potentiel inter-atomique. De plus, les différences d'énergie de point zéro entre phases, que je souhaite calculer à partir des constantes élastiques, sont des quantités faibles. C'est pourquoi j'ai développé un protocole pour les calculer. Au même titre que les paramètres de maille et les modules de rigidité, les valeurs des constantes élastiques permettent de vérifier en profondeur la fiabilité des calculs *ab initio* quand on dispose d'une comparaison expérimentale.

De plus, pour obtenir les potentiels inter-atomiques de la dynamique moléculaire, décrits en détail au chapitre 8, nous devons ajuster les paramètres du modèle choisi (cf. § 4.2) sur des données expérimentales ou *ab initio*. L'avantage des données *ab initio* est de pouvoir fournir un jeu de données complet et cohérent, ce qui n'est pas souvent possible avec les données expérimentales. Ajuster un potentiel inter-atomique, consiste à modéliser le mieux possible une surface de potentiel qui dépend de la position des atomes. La première à chose à faire pour décrire correctement cette surface est de modéliser l'énergie du cristal autour de sa région de stabilité. Pour cela nous avons besoin de connaître les constantes élastiques du cristal.

Dans tout ce qui suit, la présentation se limite aux cristaux non piézoélectriques et en l'absence de champ électromagnétique externe. De plus, le cristal est soumis à des changements isothermes. Il faut donc utiliser l'énergie libre de Helmholtz, qui est égale à l'énergie interne du cristal à température nulle (0 K). Dans ce cas, dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est

la loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

3.1 Définitions

3.1.1 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques

On définit la déformation ε de la manière suivante : soit x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1$, $X_2 = x_2 + u_2$, $X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}) \tag{3.1}$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}\sum_{ijkl} C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \tag{3.2}$$

avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}}\right)_{\varepsilon=0} \qquad C_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial E}{\partial\varepsilon_{ij}}\right)_{\varepsilon=0} \tag{3.3}$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_{kl}\partial\varepsilon_{ij}} \tag{3.4}$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \tag{3.5}$$

3.1.2 Tenseur des contraintes et équilibre mécanique

Le tenseur des contraintes est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial E}{\partial\varepsilon_{ij}}\right) \tag{3.6}$$

On se place près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_{\varepsilon=0} = 0 \tag{3.7}$$

Alors :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl}\,\varepsilon_{kl} \tag{3.8}$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hooke). On a alors la relation suivante pour la matrice décrivant le réseau de Bravais initial a et le réseau déformé a' (les matrices a et a' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$a' = (Id + \varepsilon)a \tag{3.9}$$

où Id est la matrice identité.

3.1.3 Notation de Voigt

ε et σ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième paire correspond à l'indice de ε : $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. Par exemple, $C_{1312} \rightarrow C_{56}$ car $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$. Le tenseur C_{ij} (qui à l'équilibre est nul, équation (3.7)) se contracte de la même manière que les tenseurs ε et σ.

Dans la suite, les indices contractés vont de 1 à 6 et sont toujours notés en majuscules pour éviter la confusion avec les indices non contractés, car certains tenseurs ne se différencient dans leur notation que par le nombre d'indices. Par exemple, le tenseur C_{ij} d'ordre 2 qui devient C_I ne doit pas être confondu avec la matrice C_{IJ} qui est la notation contractée du tenseur d'ordre 4 C_{ijkl}. On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ & & & & C_{55} & C_{56}\\ & & & & & C_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{pmatrix} \tag{3.10}$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (3.5) permettant de déduire le triangle inférieur. En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C\,\varepsilon \tag{3.11}$$

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{V_0}{2}\sigma.\varepsilon \tag{3.12}$$

où σ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6×6. L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4, C_{ijkl}. Cependant pour ε, un facteur $\frac{1}{2}$ doit être introduit pour compenser les doubles comptages. En effet, pour σ, l'équation matricielle en notation réduite (eq. 3.11) donne 6 termes dans la somme alors que dans l'équation (3.8), il y a $3 \times 3 = 9$ termes dans la somme. Les termes de part et d'autre de la diagonale sont comptés 2 fois dans (3.8) et une seule fois dans la notation réduite. Pour tenir compte de cette différence on définit la correspondance entre la matrice 3×3 et le vecteur de dimension 6 de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{3.13}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

3.2 Constantes élastiques pour les phases du titane

3.2.1 Cristal à symétrie hexagonale

Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans [67] et prennent la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \tag{3.15}$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \tag{3.16}$$

Les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \end{cases} \tag{3.17}$$

$$(C_{11}+C_{33}+C_{12}) \pm \sqrt{(C_{11}+C_{33}+C_{12})^2 - 4((C_{11}-C_{12})C_{33}-2C_{13}^2)} \geq 0$$

La dernière condition est équivalente à :

$$\begin{cases} (C_{11}+C_{33}+C_{12}) \geq 0 \\ ((C_{11}-C_{12})C_{33}-2C_{13}^2) \geq 0 \end{cases} \tag{3.18}$$

(produit et somme positifs).

Déformations

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Plusieurs déformations différentes doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentons ici celles que nous avons choisies. Dans ce qui suit δ est un incrément infinitésimal.

1. Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1+\delta) \\ X_2 = x_2(1+\delta) \\ X_3 = x_3(1+\delta) \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11}+C_{12}+C_{13})\delta \\ (C_{11}+C_{12}+C_{13})\delta \\ (2C_{13}+C_{33})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.19}$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2} \quad B_V = \frac{2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}}{9}$$

2. Déformation par allongement suivant xy (isotrope dans le plan de base) (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1+\delta) \\ X_2 = x_2(1+\delta) \\ X_3 = x_3 \\ E = V_0(C_{11}+C_{12})\delta^2 \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11}+C_{12})\delta \\ (C_{11}+C_{12})\delta \\ 2C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.20}$$

3. Déformation par allongement suivant z (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{array}{c} X_1 = x_1 \\ X_2 = x_2 \\ X_3 = x_3(1+\delta) \\ E = V_0 C_{33} \frac{\delta^2}{2} \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{13}\delta \\ C_{13}\delta \\ C_{33}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.21}$$

4. Déformation par allongement suivant x (le cristal devient monoclinique) :

$$\begin{matrix} X_1 = x_1(1+\delta) \\ X_2 = x_2 \\ X_3 = x_3 \\ E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2} \end{matrix} \qquad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.22}$$

5. Déformation par cisaillement (le cristal devient triclinique) :

$$\begin{matrix} X_1 = x_1 + \delta x_3 \\ X_2 = x_2 + \delta x_3 \\ X_3 = x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\ E = 4V_0 C_{44} \delta^2 \end{matrix} \qquad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.23}$$

Ces différentes déformations vont nous permettre de calculer l'ensemble des composantes du tenseur des constantes élastiques.

3.2.2 Cristal à symétrie cubique

Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [67] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

Conditions de stabilité mécanique :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \tag{3.25}$$

Déformations

1. Déformation par la dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1+\delta) \\ X_2 = x_2(1+\delta) \\ X_3 = x_3(1+\delta) \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11}+2C_{12})\delta \\ (C_{11}+2C_{12})\delta \\ (C_{11}+2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.26}$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2} \quad B_V = \tfrac{C_{11}+2C_{12}}{3}$$

2. Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1+\delta) \\ X_2 = x_2 \\ X_3 = x_3 \\ E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2} \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.27}$$

3. Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\ X_2 = x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\ X_3 = x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\ E = 6V_0 C_{44}\delta^2 \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix} \tag{3.28}$$

3.3 Constantes élastiques internes

3.3.1 Introduction

La déformation appliquée au cristal peut provoquer une baisse de symétrie du cristal. Il arrive que cette brisure de symétrie libère un degré de liberté interne donnant lieu à une réponse interne du cristal à la déformation. Ceci peut se produire quand la maille primitive contient plusieurs atomes par maille. Les atomes peuvent alors bouger les uns par rapport aux autres pendant la déformation et leurs positions ne sont plus données uniquement par la déformation homogène $\mathbf{r}' = (Id + \varepsilon)\mathbf{r}$.

Les phases hexagonales α et ω du titane se décrivent avec, respectivement 2 et 3 atomes par maille (cf. tab. 2.1) et peuvent donc comporter des déplacements internes. Il faut donc prendre en compte la contribution aux constantes élastiques due aux déplacements internes pour obtenir les constantes élastiques exactes.

3.3.2 Définitions

Nous suivons ici les notations de Cousins [68] [69]. Pour chaque atome β de la maille, la position de l'atome est maintenant donnée par $\mathbf{r}'^{\beta} = (Id+\varepsilon)\mathbf{r}^{\beta}+\boldsymbol{\omega}^{\beta}$. Si l'un des atomes se trouve sur un site possédant la symétrie d'inversion ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), alors $\boldsymbol{\omega}^{\beta}$ est nul. En effet l'équivalence de $\mathbf{r}$ et $-\mathbf{r}$ empêche l'atome de se déplacer préférentiellement dans une direction. Par exemple pour la phase ω, comme le groupe ponctuel $6/mmm$ possède la symétrie d'inversion, on peut prévoir que l'atome à l'origine de la maille [0,0,0] ne se déplacera pas au cours de la déformation.

Déplacement interne

$$H = Id + \varepsilon \tag{3.29}$$

$$\mathbf{r}'^{\beta} = H\mathbf{r}^{\beta} + \boldsymbol{\omega}^{\beta} \tag{3.30}$$

On appelle $\boldsymbol{\omega}^{\beta}$ le déplacement du sous-réseau β. On définit le déplacement interne comme :

$$\boldsymbol{\zeta}^{\lambda} = \boldsymbol{\omega}^{\beta} - \boldsymbol{\omega}^{\alpha} \tag{3.31}$$

λ étant un indice ordonné représentant les paires d'atomes $\alpha\beta$. Des simplifications surviennent du fait que $\boldsymbol{\zeta}^{\alpha\beta} = -\boldsymbol{\zeta}^{\beta\alpha}$, donc on ne s'intéresse qu'aux paires telles que $\beta > \alpha$. Par exemple s'il y a 4 atomes dans la maille :

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\zeta}^{1} &= \boldsymbol{\omega}^{2} - \boldsymbol{\omega}^{1} \\
\boldsymbol{\zeta}^{2} &= \boldsymbol{\omega}^{3} - \boldsymbol{\omega}^{2} \\
\boldsymbol{\zeta}^{3} &= \boldsymbol{\omega}^{4} - \boldsymbol{\omega}^{3} \\
\boldsymbol{\zeta}^{4} &= \boldsymbol{\omega}^{3} - \boldsymbol{\omega}^{1} \\
\boldsymbol{\zeta}^{5} &= \boldsymbol{\omega}^{4} - \boldsymbol{\omega}^{2} \\
\boldsymbol{\zeta}^{6} &= \boldsymbol{\omega}^{4} - \boldsymbol{\omega}^{1}
\end{aligned}$$

Ce qui peut se représenter par un tableau (cf. 3.1).

Indépendance des déplacements internes

L'énergie d'un cristal ne dépend pas de sa localisation dans l'espace, c'est-à-dire de la position de son barycentre. Elle ne dépend donc que de la position relative des atomes les uns par rapport aux autres. C'est pourquoi nous développons l'énergie en fonction de $\boldsymbol{\zeta}^{\lambda}$ et non de $\boldsymbol{\omega}^{\alpha}$.

Comme la numérotation des atomes est arbitraire, la numérotation des déplacements internes n'est pas entièrement fixée par cette méthode. S'il y a

TAB. 3.1 – Définition des déplacements internes $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ à partir des déplacements des sous-réseaux $\boldsymbol{\omega}^\alpha$.

$\boldsymbol{\omega}^1$	$\boldsymbol{\omega}^2$	$\boldsymbol{\omega}^3$	$\boldsymbol{\omega}^4$
	$\boldsymbol{\zeta}^1$	$\boldsymbol{\zeta}^2$	$\boldsymbol{\zeta}^3$
	$\boldsymbol{\zeta}^4$	$\boldsymbol{\zeta}^5$	
		$\boldsymbol{\zeta}^6$	

N atomes différents, il y a $N(N-1)/2$ déplacements internes $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ différents, mais seuls $N-1$ sont indépendants, à cause de l'invariance du barycentre :

$$\frac{\sum_\alpha m_\alpha \boldsymbol{\omega}^\alpha}{\sum_\alpha m_\alpha} = \mathbf{0} \tag{3.32}$$

Par exemple $\boldsymbol{\zeta}^4 = \boldsymbol{\omega}^3 - \boldsymbol{\omega}^1 = \boldsymbol{\omega}^3 - \boldsymbol{\omega}^2 + \boldsymbol{\omega}^2 - \boldsymbol{\omega}^1 = \boldsymbol{\zeta}^2 + \boldsymbol{\zeta}^1$. Ce qui se voit facilement avec la représentation en tableau (tab. 3.1). Donc pour 4 atomes dans la maille, les trois termes $\boldsymbol{\zeta}^1$, $\boldsymbol{\zeta}^2$ et $\boldsymbol{\zeta}^3$ suffisent à décrire les déplacements internes.

Expression de l'énergie totale et des tenseurs des constantes élastiques internes

Si on fait un développement limité de l'énergie à l'ordre 2, les variables ε_{ij} ne sont plus suffisantes, il faut utiliser aussi les variables ζ_i^λ.

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_I C_I \varepsilon_I + \sum_{i\lambda} D_i^\lambda \zeta_i^\lambda + \frac{1}{2}\sum_{IJ} C_{IJ}\varepsilon_I\varepsilon_J + \sum_{i\lambda J} D_{iJ}^\lambda \zeta_i^\lambda \varepsilon_J + \frac{1}{2}\sum_{i\lambda j\mu} E_{ij}^{\lambda\mu}\zeta_i^\lambda\zeta_j^\mu \tag{3.33}$$

où

$$D_i^\lambda = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial E}{\partial \zeta_i^\lambda}\right)_{\varepsilon=0,\zeta=0} \tag{3.34}$$

$$D_{iJ}^\lambda = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \zeta_i^\lambda \partial \varepsilon_{ij}}\right)_{\varepsilon=0,\zeta=0} \tag{3.35}$$

$$E_{ij}^{\lambda\mu} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \zeta_i^\lambda \partial \zeta_j^\mu}\right)_{\varepsilon=0,\zeta=0} \tag{3.36}$$

Les constantes élastiques, C_{IJ} et C_I sont définies comme au § 3.1. Pour les mêmes raisons que $C_{IJ} = C_{JI}$ (3.5) on a $E_{ij}^{\lambda\mu} = E_{ji}^{\mu\lambda}$.

Les indices minuscules i sont les indices d'espace (de 1 à 3) et les indices majuscules J les indices de la déformation (de 1 à 6). J est un indice réduit

de Voigt, comme expliqué au § 3.1.3. Pour passer en notation de Voigt, il faut introduire des facteurs 1/2 dans le tenseur D, comme pour le tenseur ε. On appelle dans la littérature, les tenseurs E et D tenseurs des constantes élastiques internes. Nous appellerons E le tenseur des constantes élastiques internes, et D le tenseur des constantes élastiques internes croisées.

Comme le déplacement interne est une réponse à la déformation, on peut effectuer un développement limité de $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ par rapport à ε. Il n'y a pas de terme constant car par définition des déplacements internes $\boldsymbol{\zeta}^\lambda = 0$ quand $\varepsilon = 0$. Au $2^{\text{ème}}$ ordre :

$$\zeta_i^\lambda = \sum_J A_{iJ}^\lambda \varepsilon_J + \frac{1}{2} \sum_{IJ} A_{iJI}^\lambda \varepsilon_J \varepsilon_I \tag{3.37}$$

où A, d'ordre 3, est le tenseur des contraintes internes et J l'indice de Voigt.

Equilibre mécanique et tenseur des contraintes internes

On se place près d'un point d'équilibre mécanique donc d'un minimum de l'énergie :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_I}\right)_{\varepsilon=0, \boldsymbol{\zeta}^\lambda=0} = 0 \tag{3.38}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \zeta_i^\lambda}\right)_{\varepsilon, \boldsymbol{\zeta}^\lambda=0} = 0 \tag{3.39}$$

La dérivée $\frac{\partial E}{\partial \zeta_i^\lambda}$ doit être nulle pour tout ε, car à chaque ε correspond un unique point d'équilibre $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ qui minimise l'énergie. Si on utilise (3.38) et (3.39) pour le cristal à l'équilibre (i.e. $\varepsilon = 0$), on trouve :

$$C_I = 0 \tag{3.40}$$

$$D_i^\lambda = 0 \tag{3.41}$$

Comme $D_i^\lambda = 0$, si on remplace ζ_i^λ par son expression en fonction de ε (3.37) dans E (3.33), alors un développement à l'ordre 1 de ζ_i^λ est suffisant pour obtenir un développement à l'ordre 2 par rapport à ε. Donc

$$\zeta_i^\lambda = \sum_J A_{iJ}^\lambda \varepsilon_J \tag{3.42}$$

Si maintenant nous exploitons la condition donnée par (3.39) pour toute déformation ε nous trouvons :

$$\sum_I D_{iI}^\lambda \varepsilon_I + \sum_{j\mu} E_{ij}^{\lambda\mu} \zeta_j^\mu = 0 \tag{3.43}$$

En remplaçant ζ_j^μ grâce à (3.42) on obtient une fonction linéaire qui dépend uniquement des variables ε_I. Cette fonction doit être nulle quelque soit la valeur des ε_I, donc chacun des termes est nul :

$$\forall I, D_{iI}^\lambda + \sum_{j\mu} E_{ij}^{\lambda\mu} A_{jI}^\mu = 0 \tag{3.44}$$

Le tenseur A s'obtient donc à partir du tenseur E et D en inversant l'équation (3.44).

Contribution du déplacement interne aux constantes élastiques totales

Les constantes élastiques totales se définissent comme les termes d'ordre 2 (ou la dérivée seconde) en ε une fois les ζ_i^λ éliminés grâce à (3.42). En utilisant (3.40),(3.41) et (3.44) on peut simplifier les constantes élastiques totales, et on obtient :

$$C_{IJ}^{tot} = C_{IJ} - \sum_{ij\lambda\mu} A_{iI}^\lambda A_{jJ}^\mu E_{ij}^{\lambda\mu} \tag{3.45}$$

La contribution aux constantes élastiques due aux déplacements internes est donc :

$$C_{IJ}^{int} = \sum_{ij\lambda\mu} A_{iI}^\lambda A_{jJ}^\mu E_{ij}^{\lambda\mu} \tag{3.46}$$

C'est cette contribution qu'il va nous falloir évaluer. Nous verrons que pour le titane en phase α cette contribution représente une correction qui peut représenter jusqu'à 40 % de la constante élastique.

Le nombre d'éléments à évaluer pour les tenseurs D et E est important. Par exemple pour la phase ω, D a 36 éléments et E en a 27. Heureusement la symétrie du cristal induit de nombreuses simplifications, comme pour le tenseur des constantes élastiques C_{IJ}. Pour la phase α, l'étude des symétries des constantes élastiques internes a déjà été effectuée [70].

Pour la phase ω ce travail n'avait jamais encore été effectué. Nous présentons en annexe C comment les symétries peuvent réduire le nombre d'éléments indépendants. Les résultats qui en découlent sont rassemblés au § 7.1.1 pour la phase ω.

3.3.3 Constantes élastiques internes pour la phase α

La phase α possède 2 atomes dans la maille. Il existe donc un seul vecteur $\boldsymbol{\zeta}$, et les indices λ disparaissent. L'atome 1 se situe [1/3, 2/3, 1/4] et l'atome 2 en [2/3, 1/3, 3/4].

Expression des tenseurs D, E, A et C^{int}

Grâce aux symétries du cristal, le nombre d'éléments indépendants est réduit à un seul élément pour le tenseur D, et à 2 pour le tenseur E (cf. annexe C et [70]) :

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2d \\ d & -d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.47}$$

$$e^{11} = E = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

On en déduit A grâce à (3.44)

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2a \\ a & -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad a = d/e_{11} \tag{3.49}$$

$$\tag{3.50}$$

et grâce à (3.46)

$$C_{IJ}^{tot} = C_{IJ} - C_{IJ}^{int} \tag{3.51}$$

$$C_{11}^{int} = C_{22}^{int} = C_{66}^{int} = -C_{12}^{int} = a^2 e_{11} = \frac{d^2}{e_{11}} \tag{3.52}$$

Expression de l'énergie totale et de la force

Avec les déformations que nous avons choisies, seul l'allongement suivant x sera affecté par un déplacement interne suivant y. Dans le cas de la phase α, nous avons donc :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{1}{2}\sum_{IJ} C_{IJ}\varepsilon_I\varepsilon_J + \sum_{iJ} D_{iJ}(\omega_i^2 - \omega_i^1)\varepsilon_J + \frac{1}{2}\sum_i E_{ii}(\omega_i^2 - \omega_i^1)^2 \tag{3.53}$$

La force ressentie par l'atome 2 est égale à :

$$F_i^2 = \frac{\partial E}{\partial \omega_i^2} = V_0 \sum_J D_{iJ}\varepsilon_J + \sum_j E_{ij}(\omega_j^2 - \omega_j^1) \tag{3.54}$$

et comme $\sigma_I = \frac{1}{V_0}\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_I}$:

$$\sigma_I = \sum_J C_{IJ}\varepsilon_J + \sum_j D_{jI}(\omega_j^2 - \omega_j^1) \tag{3.55}$$

Le premier terme est la loi de Hooke et le second terme représente la contribution des déplacements internes.

3.4 Méthode numérique standard pour l'évaluation des constantes élastiques

3.4.1 Calcul des dérivées secondes de l'énergie

Pour évaluer chacun des tenseurs, il faut calculer la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux variables qui conviennent. Pour cela, différentes méthodes existent dans la littérature.

Ajustement

Le plus souvent, la dérivée seconde est évaluée en calculant l'énergie par rapport aux variables de dérivation, et en ajustant cette courbe sur un modèle analytique [71–74]. La dérivée seconde s'obtient alors par une formule analytique dépendant des paramètres de l'ajustement. Cette méthode peut demander beaucoup de temps de calcul suivant le nombre de points de la courbe que l'on souhaite. De plus elle dépend du modèle d'ajustement (les plus généraux sont des polynômes, mais pour le module de rigidité on peut utiliser les équations d'état), car un bon modèle demandera très peu de points à ajuster pour donner de bons résultats.

Dérivation numérique

On peut aussi utiliser les formules de dérivations numériques [75, 76]. Généralement, plus la formule est précise, plus il y a de points à évaluer.

3.4.2 Calcul des dérivées premières de la contrainte

Méthode standard *ab initio*

C'est sur la base du calcul de la contrainte (cf. § 1.3.1) que Nielsen et Martin ont développé le calcul du tenseur des constantes élastiques dans les calculs *ab initio*. Une fois le tenseur des contraintes calculé, ils ont utilisé la loi de Hooke (3.8) pour calculer σ/δ qui nous donne la valeur de la constante élastique [77].

Limite de la méthode standard

Cependant nous verrons au chapitre 7.1 que cette méthode n'est pas la mieux adaptée pour les calculs *ab initio*. En effet il faut choisir une valeur de la déformation très faible pour appliquer cette méthode de manière précise, car elle consiste à calculer la dérivée par une méthode numérique d'ordre 3. Or pour une déformation aussi faible, il faut un calcul très bien convergé en nombre d'ondes planes, sinon le bruit numérique est trop important.

3.4.3 Méthodes numériques pour les constantes élastiques internes

La question de la contribution des degrés de liberté internes aux constantes élastiques et assez peu traitée en règle générale. La plupart des auteurs considèrent cette contribution comme suffisamment faible pour ne pas être évaluée [74, 78, 79], bien que très peu de littérature soit disponible sur le sujet.

Relaxation atomique

La manière la plus simple de prendre en compte la contribution des constantes élastiques internes, est de laisser les atomes se stabiliser à leur position d'équilibre pour chaque déformation, ce qui dispense de toute étude des symétries [75, 80].

Inconvénient de la relaxation

Cependant relaxer le système est beaucoup plus coûteux en temps de calcul qu'un calcul statique. De plus dans nos méthodes *ab initio* la précision nécessaire pour calculer les constantes élastiques nous oblige à prendre un nombre d'ondes planes important, ce qui rend ce type de calcul très lourd. Comme l'étude des symétries n'a pas été faite, on ne peut pas savoir quelle déformation va provoquer une relaxation des atomes, ce qui oblige à traiter tous les cas possibles.

Etude des symétries du cristal

L'autre possibilité pour évaluer les constantes élastiques internes est la voie que nous avons choisie de suivre, c'est-à-dire étudier les symétries du cristal pour trouver la forme analytique de la contribution des constantes élastiques internes. Dans ce cas, nous devons calculer la réponse aux déplacements atomiques en plus de la réponse à la déformation, mais nous n'avons qu'un nombre réduit de réponses à calculer, et pas de relaxation à faire, ce qui présente un grand avantage [72, 73, 77, 81, 82]. Toutefois, l'étude des symétries des constantes élastiques internes est suffisamment difficile pour que la majorité des auteurs lui préfère la relaxation, quand l'étude des symétries n'a pas été effectuée.

3.4.4 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité

Evaluation de la dérivée seconde de l'énergie

Une autre méthode est disponible actuellement qui utilise la DFPT [83]. Son principe [84, 85] repose sur l'utilisation des dérivées premières des fonc-

tions d'onde par rapport à la perturbation (ici la déformation ou le déplacement atomique) pour évaluer les dérivées secondes de l'énergie. Le calcul des dérivées premières des fonctions d'onde se fait de manière autocohérente, ce qui donne un calcul assez long. Mais une fois connues, on peut évaluer très rapidement toutes les dérivées secondes que l'on souhaite.

Traitement des constantes élastiques internes

Hamann et coll. [84, 86] ont implémenté la prise en compte systématique des constantes élastiques internes dans un calcul *ab initio* [87]. Ils calculent l'ensemble des éléments des tenseurs d et e grâce à la DFPT pour en déduire la contribution des constantes élastiques internes. Même s'ils ne font pas l'économie de calculer uniquement les éléments indépendants, ceci ne leur coûte quasiment aucun temps de calcul supplémentaire, car le plus gros du temps de calcul se passe dans l'évaluation des dérivées premières des fonctions d'onde.

Cette méthode n'est pas encore un standard, car elle a été introduite seulement en 2005. Cependant, de par sa facilité d'utilisation et ses faibles temps de calcul, elle peut devenir rapidement une méthode de choix, pour évaluer les constantes élastiques internes.

Afin d'avoir une méthode la plus précise possible, sans que les temps de calcul deviennent prohibitifs, nous avons développé notre propre protocole de calcul qui permet de mieux contrôler la précision du calcul par rapport à l'état de l'art. Nous décrivons notre méthode au chapitre 7.1.

3.5 Méthode d'évaluation de l'énergie de point zéro

L'énergie de point zéro peut apporter une contribution importante à la stabilité relative des phases. Une méthode d'évaluation de cette énergie repose sur son lien avec la température de Debye θ_D. Nous allons voir com-

ment nous pouvons évaluer la température de Debye par les calculs *ab initio* et ainsi évaluer la contribution de l'énergie de point zéro à la stabilité de la phase α de Ti par rapport à la phase ω.

3.5.1 Evaluation de la température de Debye

Dans le modèle de Debye le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope (dans la limite des grandes longueurs d'onde où la structure atomique n'est plus sentie). Le solide est alors décrit par des ondes acoustiques, données par la relation $\omega = c\|\mathbf{q}\|$. Cette représentation est équivalente à décrire la région des faibles $\|\mathbf{q}\|$ pour les phonons acoustiques, dont la dispersion est en première approximation linéaire en $\|\mathbf{q}\|$.

Ce modèle permet d'expliquer la dépendance de la capacité calorifique en T^3 :

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{3.56}$$

$$C_V = 3Nk\frac{4\pi^4}{5}\frac{T^3}{\theta_D^3} \tag{3.57}$$

où F est l'énergie libre, k la constante de Boltzmann et N le nombre d'atomes. Pour plus d'explications on se reportera au livre [88].

Le modèle de Debye est une approximation mais on peut définir θ_D expérimentalement par (3.57) en mesurant la capacité calorifique C_V à basse température. En effet, à basse température, sans approximation, le terme dominant est le terme en T^3 dû aux phonons acoustiques. On obtient alors un θ_D dépendant de la température, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse initiale du modèle de Debye.

On peut aussi définir θ_D expérimentalement par des mesures de vitesse du son (onde acoustique).

$$\theta_D^3 = \left(\frac{h}{k}\right)^3 \frac{3N}{4\pi V_{at}} U_m^3 \tag{3.58}$$

où V_{at} est le volume par atome et U_m une vitesse moyenne du son qui est reliée aux constantes élastiques. A T=0K, ces 2 approches doivent donner le même résultat, et en effet les résultats expérimentaux sont en bon accord [89].

Les constantes élastiques permettent donc d'évaluer θ_D, en calculant U_m. L'équation reliant U_m aux constantes élastiques est une équation intégrale compliquée qui a donné lieu à des tabulations. Pour les cristaux de symétrie cubique, des tables reliant les constantes élastiques à U_m sont données dans [90, 91] et pour les cristaux de symétrie hexagonale dans [92]. Une méthode approchée sans table est aussi disponible [93]. Nous l'utiliserons par la suite pour la phase cubique cc β.

3.5.2 Lien entre l'énergie de point zéro et θ_D

Par définition l'énergie de point zéro est :

$$E_{ZP} = \sum_{s\mathbf{q}} \frac{1}{2}\hbar\omega_{s\mathbf{q}} \tag{3.59}$$

où $\omega_{s\mathbf{q}}$ est la pulsation du phonon, la somme se faisant sur toutes les branches de phonons s et pour tous les vecteurs d'onde $\mathbf{q}$.

La distribution de fréquences des phonons est définie par $g(\omega)d\omega$, le nombre de fréquences comprises entre ω et $\omega + d\omega$. Elle est normalisée de manière à ce que

$$\int g(\omega)d\omega = 1 \tag{3.60}$$

Alors (3.59) s'écrit :

$$E_{ZP} = \frac{1}{2}\hbar 3N \int g(\omega)\omega d\omega \tag{3.61}$$

Wallace [94] définit une température reliée à l'énergie de point zéro

$$\theta_1 = \frac{4\hbar}{3k} \int g(\omega)\omega d\omega \tag{3.62}$$

Alors l'énergie de point zéro s'écrit :

$$E_{ZP} = \frac{9}{8}Nk\theta_1 \tag{3.63}$$

Pour le modèle de Debye, la distribution de fréquences des phonons est connue :

$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}, 0 \leq \omega \leq \omega_D \tag{3.64}$$

$$g_D(\omega) = 0, \omega > \omega_D \tag{3.65}$$

avec $\hbar\omega_D = k\theta_D$. La valeur de θ_1 est alors donnée par (3.62) :

$$\theta_1 = \frac{4\hbar}{3k} \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}\omega d\omega = \frac{\hbar}{3k}3\omega_D = \theta_D \tag{3.66}$$

Ceci est une approximation valide à 15 % près dans la plupart des cas, mais l'erreur peut atteindre 30 % dans certains cas (cf. [95]).

3.5.3 Calcul de l'énergie de point zéro

Avec les constantes élastiques *ab initio*, nous pouvons donc calculer Um à partir des tables. Avec U_m nous évaluons la température de Debye. Finalement, grâce à l'équation :

$$E_{ZP} = \frac{9}{8} N k \theta_D \tag{3.67}$$

nous estimons l'énergie de point zéro.

Nous calculerons au §7.7 l'énergie de point zéro des trois phase du titane et discuterons de son influence sur la stabilité relative des phases.

Chapitre 4

Simulation à l'échelle atomique

4.1 Principe de la dynamique moléculaire

Les simulations par dynamique moléculaire sont très efficaces pour étudier le comportement en température d'un matériau. De plus, on peut prendre en compte sans hypothèse supplémentaire les effets anharmoniques et les effets collectifs. La dynamique moléculaire permet d'avoir accès aussi bien à l'évolution temporelle d'un système, qu'à la mesure de ses grandeurs thermodynamiques. C'est donc une méthode de choix pour l'étude du diagramme de phase du titane.

4.1.1 Algorithme d'évolution temporelle

La dynamique moléculaire permet d'étudier l'évolution au cours du temps d'un système de N atomes en interaction. Pour cela on intègre les équations de la mécanique classique :

$$m\frac{d^2\mathbf{r}_\alpha}{dt^2} = \mathbf{f}_\alpha \tag{4.1}$$

où α parcourt les différents atomes. Pour résoudre ces 3N équations différentielles, il est nécessaire de pouvoir évaluer la force subie par chaque atome et ensuite d'intégrer numériquement les équations différentielles.

Pour intégrer les équations différentielles, on utilise une technique standard de discrétisation des équations, au moyen d'un pas de temps δt. Plus δt est faible, plus l'intégration numérique est précise, mais plus le temps de calcul augmente. En pratique il suffit que δt soit faible devant le temps caractéristique d'évolution du système, c'est-à-dire un temps sur lequel les forces peuvent être considérées comme quasi-constantes.

De nombreuses méthodes d'intégration temporelle existent, dont l'erreur est généralement polynomiale en δt. La méthode qui est souvent utilisée en dynamique moléculaire est l'algorithme de Verlet [96].

Considérons que nous connaissons les positions de tous les atomes au temps t et $t - \delta t$. Les positions à l'instant $t + \delta t$ s'obtiennent par :

$$\mathbf{r}_\alpha(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_\alpha(t) - \mathbf{r}_\alpha(t - \delta t) + \frac{\mathbf{f}_\alpha(t)}{m}\delta t^2 \tag{4.2}$$

et les vitesses par :

$$\mathbf{v}_\alpha(t) = \frac{\mathbf{r}_\alpha(t + \delta t) - \mathbf{r}_\alpha(t - \delta t)}{2\delta t} \tag{4.3}$$

C'est une méthode dont l'erreur sur les positions est en δt^4. Ce n'est donc pas la plus précise qui existe, mais elle présente un certain nombre d'avantages. C'est une méthode simple qui ne fait intervenir que les deux pas de temps précédant celui que l'on souhaite calculer. On a donc besoin de stocker en mémoire seulement 2 fois les positions des particules. L'algorithme de Verlet est très stable numériquement. De plus il est invariant par rapport au renversement du temps, ce qui est une propriété fondamentale de la mécanique classique, mais n'est pas respecté par des méthodes plus précises et plus complexes comme la méthode de Runge-Kunta [97].

En pratique, il faut choisir un état initial à $t = t_0$ constitué de la position et de la vitesse de toutes les particules, mais il faut aussi les positions des atomes à $t = t_0 + \delta t$. Pour cela on utilise une méthode moins précise, mais nécessitant seulement un pas de temps précédent, l'algorithme de Taylor :

$$\mathbf{r}_\alpha(t + \delta t) = \mathbf{r}_\alpha(t) + \mathbf{v}_\alpha(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}_\alpha(t)}{m}\frac{\delta t^2}{2} \tag{4.4}$$

Si on choisit un état initial "très éloigné" de l'état que l'on veut simuler, le système va mettre un long moment avant d'atteindre cet état, et peut se bloquer dans un état métastable. Pour que l'état initial ne soit pas trop éloigné, on choisit, pour les solides cristallins, de prendre les positions initiales sur la structure géométrique parfaite. Pour initialiser les vitesses, on choisit généralement une température T_0 et on tire au hasard les vitesses suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cependant la température du système à l'équilibre ne sera pas T_0.

En effet, le système simulé (N particules dans une boîte), n'échange ni énergie ni particules avec l'extérieur. On est donc dans l'ensemble microcanonique, pour lequel l'énergie du système est conservée, mais pas la température. En pratique, environ la moitié de l'énergie cinétique est convertie en énergie potentielle par conséquent la température d'équilibre est proche de $T_0/2$.

Cependant, on peut souvent vouloir imposer au système une température ou une pression, c'est-à-dire passer de l'ensemble microcanonique, à d'autres ensembles statistiques. Des extensions à la dynamique moléculaire sont alors nécessaires, qui introduisent des degrés de liberté supplémentaires fictifs. En choisissant bien les équations dynamiques régissant ces

variables supplémentaires, on peut alors simuler des ensembles différents de l'ensemble microcanonique. Les plus courants sont : l'ensemble canonique avec la méthode de Nosé [98, 99] et l'ensemble à température et pression constantes avec la méthode de Nosé-Andersen [98, 100] et de Parinello-Rahman [101]

4.1.2 Conditions aux limites

Pour avoir un système physique réaliste, il est aussi important de traiter correctement les conditions aux limites, c'est-à-dire l'interaction des particules avec les bords de la boîte. Selon le système physique que l'on veut modéliser, on peut, entre autres, décider que les atomes du bord sont fixes, ou qu'ils se réfléchissent parfaitement sur les parois. Dans notre cas, nous voulons modéliser un solide macroscopique, constitué d'un nombre d'atomes de l'ordre du nombre d'Avogadro. Nous ne pouvons pas prendre en compte autant d'atomes dans un calcul, la taille du solide que nous allons modéliser sera plutôt de l'ordre de 10 nm. Pour des solides aussi petits, les effets de surfaces sont importants, alors que nous voulons modéliser le matériau massif.

Pour éliminer ces effets de surfaces, on utilise généralement des conditions aux limites périodiques, appelées aussi conditions de Born-Von Kárman. Celles-ci consistent à imaginer que la boîte de simulation est entourée de copies d'elle-même. Un atome qui sort de la boîte par une face rentre donc par la face opposée avec une vitesse identique. De même, un atome placé près d'une face de la boîte interagit avec l'image de l'atome situé sur la face opposée. Ainsi, on peut modéliser un système de taille infinie avec un nombre de particules raisonnable. Toutefois ce principe ne peut pas fonctionner pour simuler des effets corrélés sur de très grandes échelles, on est alors obligé d'utiliser un très grand nombre d'atomes ou de changer de type de conditions aux limites.

4.2 Potentiels interatomiques phénoménologiques

Nous avons vu au paragraphe précédent que pour intégrer les équations de la dynamique moléculaire, il faut connaître la force s'exerçant sur chaque atome. Nous devons donc connaître $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ l'énergie potentielle du système. La force se déduit par $\mathbf{f}_\alpha = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_\alpha}$.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les degrés de liberté des électrons et des noyaux sont découplés. Ainsi on peut considérer que les noyaux se déplacent dans un champ de potentiel moyen créé par les électrons, ce qui nous permet de traiter à part les degrés de liberté électroniques.

On peut pour cela utiliser les méthodes *ab initio*, qui pour chaque valeur des positions des N atomes du système, donnent l'énergie du système et les forces exercées sur les atomes. Néanmoins, cette approche est très lourde numériquement, et ne permet de traiter que de petits systèmes et avec un faible nombre de pas de temps.

On a donc développé des potentiels interatomiques empiriques, permettant d'obtenir le potentiel à N corps ressenti par les atomes $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ à partir d'une formule analytique. Les paramètres de la formule analytique sont ensuite ajustés sur des grandeurs expérimentales ou calculées du matériau.

La forme analytique utilisée pour modéliser les métaux est :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \sum_{\alpha}^{N} F_\alpha \left(\sum_{j \neq i}^{N} f_\beta(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) \qquad (4.5)$$

où $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta$ et F_α, f_β, $\Phi_{\alpha\beta}$ dépendent de la méthode particulière employée.

Cette forme de potentiel a été largement utilisée et avec succès pour reproduire les propriétés thermodynamiques des métaux de transition. Elle a été développée pour corriger des problèmes importants résultant de l'emploi de potentiels de paires. Selon la forme de F_α, f_β et $\Phi_{\alpha\beta}$ on l'appelle méthode de l'atome immergé (Embedded-Atom Method [102–104]) ou potentiel de Finnis-Sinclair [105, 106], appelé aussi TB-SMA (Second-Moment Approximation of the Tight-Binding scheme [107]).

Deuxième partie

Résultats

Chapitre 5

Pseudopotentiels

5.1 Positionnement du problème

Je présente ici les résultats pour Ti et TiO_2, dans les approximations usuelles de la DFT, afin d'exposer les problèmes rencontrés. Ceci me permettra de définir la problématique de la stabilité des phases pour Ti et TiO_2, ainsi que la problématique du rôle des électrons des semi-cœur dans cette stabilité. En effet, lors de la création du pseudopotentiel, nous devons décider quels électrons nous traitons explicitement dans la valence et quels électrons nous traitons implicitement en les figeant dans le cœur. Les électrons de semi-cœur ayant un statut ambigu, nous pouvons les traiter explicitement ou implicitement. Nous verrons aux chapitres suivants l'étude de ces problèmes.

5.1.1 Paramètres des calculs

Nous présentons ici, les paramètres des calculs que nous avons utilisés, sauf mention du contraire.

Nous avons utilisé pour Ti comme pseudopotentiel traitant explicitement les états de semi-cœur ("Sc Exp" dans les légendes), celui construit à partir de la configuration $3d^4 4s^0$ avec comme rayons de coupure $r_c^s = 0.496$ Bohr $r_c^p = 0.698$ $r_c^d = 0.496$ et comme partie locale le pseudopotentiel issu de la $3s$ (cf. § 5.3.1). Nous avons étudié deux types de fonctionnelles d'échange et corrélation : l'approximation de la densité locale, LDA, et la méthode du gradient généralisée, GGA (cf. § 1.2). Le pseudopotentiel pour la GGA a été construit exactement avec les mêmes paramètres que pour la LDA, en utilisant la fonctionnelle GGA de PBE [16], au lieu de la fonctionnelle LDA de PZ [6]. Dans toute la suite, nous appellerons ces 2 types de calculs, LDA et GGA.

Pour Ti, le pseudopotentiel traitant les électrons de semi-cœur de manière implicite par la NLCC (cf. § 1.7, "Sc Imp" dans les légendes) est celui

généré sur la configuration $3d^0 4s^2 4p^2$ avec la fonctionnelle LDA de PZ [6] (cf. § 5.2). Dans toute la suite, nous appellerons ce calcul : LDA-NLCC.

Pour Ti, nous avons utilisé une énergie de coupure E_{cutoff} de 350 Ry, qui permet de converger le tenseur des contraintes à 2 kbar près. Notre but est de calculer les constantes élastiques avec une grande précision. Pour la description de la zone de Brillouin, nous avons utilisé la méthode des tétraèdres [108] avec un maillage de $12 \times 12 \times 8$ pour la phase α, un maillage de $14 \times 14 \times 14$ pour la phase β et un maillage de $8 \times 8 \times 10$ pour la phase ω. Ces paramètres nous assurent une précision sur l'énergie totale de 1 meV.

Pour TiO_2, le pseudopotentiel de l'oxygène est un pseudopotentiel de type Troullier-Martins avec $r_c^s = 1.58$ et $r_c^p = 1.47$ Bohr. L'énergie de coupure est de 350 Ry et nous avons pris un maillage de Monkhorst et Pack [109] de $6 \times 6 \times 6$ pour les phases anatase et rutile.

Pour le cuivre nous avons utilisé une énergie de coupure de 1500 Ry et une grille de $6 \times 6 \times 6$ points $\mathbf{k}$, le pseudopotentiel du cuivre est décrit au § 5.3.2, la partie locale est prise égale au pseudopotentiel issu de la $3s$.

5.1.2 Résultat standard DFT sur Ti

Nous nous intéressons à décrire le plus complètement possible l'état fondamental des trois phases du titane. Nous commençons donc par chercher les paramètres de maille théoriques et les différences d'énergie entre les trois phases α, β et ω.

Paramètres de maille et stabilité des phases

Il est habituel que la LDA sous-estime les paramètres de maille, mais nous constatons que, dans le cas du titane, l'erreur est assez importante (-3% colonne 3 table 5.1). La GGA corrige les paramètres de maille et donne un bien meilleur accord avec l'expérience (-1 % colonne 4 table 5.1), ce qui est son comportement standard. La phase ω est prédite la plus stable par ces 2 approximations, en contradiction avec les données expérimentales (cf. § 2 et § 7.7.1).

Les paramètres de maille obtenus avec un pseudopotentiel traitant les électrons de semi-cœur dans le cœur via la NLCC sont plus surprenants, car ils sont surestimés par rapport à l'expérience (+2 %, colonne 2, table 5.1). Nous constatons aussi que le calcul LDA-NLCC renverse la stabilité de la phase α par rapport à ω. Ce calcul est donc en accord qualitatif avec l'expérience, bien qu'il soit sensé être moins précis. Nous en verrons l'explication au § 5.2.

Dans tous les cas, la différence d'énergie E_α - E_β est toujours surestimée, et l'amélioration apportée par la GGA sur E_ω - E_α est à mettre en balance avec la dégradation de E_α - E_β.

On trouve la pression de transition $\alpha \rightarrow \omega$, en cherchant la pression où les enthalpies des deux phases deviennent égales :

$$H = E + PV \tag{5.1}$$

Les calculs traitant explicitement les électrons de semi-cœur ayant une stabilité des phases incorrecte, nous trouvons une pression de transition négative. Le calcul traitant implicitement les électrons de semi-cœur (LDA-NLCC), donne une valeur surestimée de la pression de transition : 36 GPa au lieu de 10 Gpa.

TAB. 5.1 – Comparaison des différents calculs avec l'expérience : paramètres de maille et stabilité relative des phases de Ti. Les écarts par rapport aux valeurs expérimentales sont donnés entre parenthèses. "Sc Imp" signifie que les électrons de semi-cœur sont traités implicitement et "Sc Exp" qu'ils sont traités explicitement dans la valence.

		LDA-NLCC Sc Imp	LDA Sc Exp	GGA Sc Exp	Exp.
α	a (Bohr)	5.650 (1.7%)	5.403 (-2.8%)	5.544 (-0.3%)	5.565 [110]
	c/a	1.577	1.582	1.581	1.587 [110]
	c (Bohr)	8.910 (1.0%)	8.548 (-3.2%)	8.765 (-0.7%)	8.832
β	a (Bohr)	6.279 (+1.8%)	5.968 (-3.3%)	6.146 (-0.4%)	6.169[a]
	E_α - E_β (meV)	-95	-91	-108	-71, -45 [41]
ω	a (Bohr)	8.875 (1.7%)	8.388 (-3.8%)	8.625 (-1.1%)	8.723[b]
	c/a	0.605	0.624	0.620	0.608[b]
	c (Bohr)	5.369 (1.2%)	5.234 (-1.3%)	5.348 (0.8%)	5.304[b]
	$P_{\alpha\rightarrow\omega}$ (GPa)	36	-12	-4	10[c]
	E_ω - E_α (meV)	34	-23	-5	12.4, 13.5 [c]

[a] extrapolation à T= 0 K de [111]
[b] extrapolation à T= 0 K de [1]
[c] cf. § 7.7.1

Il convient de noter que le paramètre de maille expérimental de la phase β a été obtenu par extrapolation à T=0K des données de la référence [111]. Nous avons pu déterminer expérimentalement des paramètres de maille très

précis pour la phase α, par une expérience aux RX à basse température grâce à une collaboration avec Hichem Dammak (cf. § 7.7.1). Pour la phase ω, nous ne possédons pas de données en température ; nous avons donc extrapolé la valeur de a de [1] avec la dépendance en température de la phase α. Les valeurs expérimentales de a et c/a de la phase ω sont donc moins précises.

Occupations des orbitales électroniques

Nous nous sommes intéressés à la localisation des électrons pour les trois phases du titane (cf. tab. 5.2). Les 3 phases sont proches en terme de structure électronique. Nous ne constatons pas de transfert important d'électrons. Nous constatons un transfert de charge dans la phase ω de l'atome 2 (plan de base) vers l'atome 1 (plan médian).

Le titane métallique est proche de la configuration atomique $3s^2 3p^6 3d^{3.5} 4s^{0.5}$.

Tab. 5.2 – Projection des fonctions d'onde du solide sur les orbitales atomiques. L'incomplétude nous donne le pourcentage d'électrons perdus en projetant sur des orbitales atomiques.

	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	incomplétude
α	1.9	6.0	3.4(8)	0.5(7)	0.5 %
β	1.9	6.0	3.5(4)	0.5(3)	0.4 %
ω atome 2	1.9	6.0	3.3(3)	0.5(5)	0.5 %
ω atome 1	1.9	6.0	3.6(0)	0.5(4)	

Il convient de remarquer que si nous utilisons uniquement l'orbitale $3s$ pour faire la projection (habituellement on prend une seule orbitale par moment angulaire et on décrit la projection en terme de moment angulaire uniquement) nous perdons 2 % de la charge. Or, en prenant également en compte l'orbitale $4s$, nous perdons très peu de charge (moins de 0.5 %).

Le fait que l'occupation de la $3s$ soit un peu éloignée de 2 vient de la méthode de Löwdin qui orthogonalise les fonctions d'onde atomiques entre sites différents [112]. Il y a de ce fait une hybridation factice entre l'orbitale $4s$ et l'orbitale $3s$. Si nous projetons uniquement sur la $3s$, on trouve une occupation de 2.0 pour la $3s$.

Equation d'état

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Le module de rigidité B_0 (cf. annexe B) et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont évalués expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$ (l'indice 0 indique que B et B' doivent être pris au volume d'équilibre V_0).

Avec les résultats *ab initio*, nous pouvons de la même manière déterminer B_0 et B'_0 en ajustant une équation d'état. L'énergie dans les calculs avec ondes planes étant plus précise que la pression, on préfère généralement utiliser les équations d'état sous la forme $E(V)$. Nous avons utilisé la forme de Murnaghan [113] :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - 1 \right] + E_0 \qquad (5.2)$$

où E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre.

Pour avoir B_0 et B'_0 comparables à l'expérience, nous devons calculer la courbe $E(V)$ avec une pression isotrope. Pour cela il faut optimiser c/a à chaque volume pour les phases α et ω.

Les paramètres B'_0 sont en général en assez bon accord avec l'expérience et en accord entre eux. Les modules de rigidité B_0 sont assez différents entre la LDA et la GGA. Ceci est expliqué au § 7.6, la différence vient principalement de l'écart sur les volumes d'équilibre V_0.

Le calcul LDA-NLCC donne des B_0 presque identiques ou supérieurs à ceux du calcul LDA , bien que le volume soit toujours plus grand. Ceci n'est pas vraiment physique, puisque si le volume d'équilibre augmente, la cohésion doit diminuer et donc B_0 doit diminuer. Nous verrons au chapitre 5.2 que ce comportement est systématique et s'explique par le comportement erroné du pseudopotentiel sans les états de semi-cœur (§ 5.2).

5.1.3 Résultat standard DFT sur TiO_2

Nous trouvons également dans TiO_2 un problème d'inversion de stabilité relative des phases entre le calcul LDA traitant explicitement les électrons de semi-cœur et le calcul NLCC-LDA. Les paramètres de maille dans le calcul LDA-NLCC sont surestimés par rapport à l'expérience comme pour Ti. Par contre, les paramètres de maille du calcul LDA sont en bien meilleur accord avec l'expérience. Pour l'équation d'état du rutile et de l'anatase, nous devons optimiser simultanément pour chaque volume les paramètres c/a et u, ce qui rend le calcul de l'équation d'état assez lourd.

5.1.4 Discussion

Nous sommes donc confrontés à deux problèmes différents :

- d'une part il faut comprendre pourquoi le calcul LDA-NLCC qui normalement est un calcul moins précis donne des résultats en accord qualitatif avec l'expérience et très différents des résultats LDA traitant les électrons de semi-cœur explicitement. Ceci est étudié au chapitre 5.2.

- d'autre part, nous voulons comprendre d'où vient l'erreur de la LDA et de la GGA sur la stabilité relative des phases, afin de pouvoir la corriger.

TAB. 5.3 – Paramètres des équations d'état pour Ti et comparaison avec l'expérience. Pour la phase β on ne dispose pas d'équation d'état ajustée sur l'expérience. "Sc Imp" signifie que les électrons de semi-cœur sont traités implicitement et "Sc Exp" qu'ils sont traités explicitement.

		V_0 (Bohr^3/atome)	B_0 (GPa)	B'_0
α	LDA Sc Exp	108.08	128	3.4
	LDA-NLCC Sc Imp	123.17	126	3.9
	GGA Sc Exp	116.64	114	3.4
	Exp[114] à T amb	119.45	117	3.9
	Exp [115] à T amb	119.11	111.7	3.7
β	LDA Sc Exp	106.29	118	3.2
	LDA-NLCC Sc Imp	123.80	128	3.7
	GGA Sc Exp	116.08	104	3.1
	Exp.	117.39[a]	99 [116]	
ω	LDA Sc Exp	106.29	131	3.6
	LDA-NLCC Sc Imp	122.17	128	3.9
	GGA Sc Exp	114.85	115	3.6
	Exp [114] à T amb	117.44	138	3.8
	Exp [115] à T amb	117.85	105.3	3.7

[a]extrapolation à T= 0 K de [111]

La GGA a tendance à stabiliser la phase la moins dense, et donc renforce la stabilité de la phase anatase par rapport à la phase rutile [62, 63] et de la phase α par rapport à ω. Cependant cette stabilisation n'est pas suffisante pour expliquer l'ordre des phases.

Le désaccord sur la stabilité des phases peut aussi être dû à l'énergie de point zéro, qui n'est pas prise en compte dans notre calcul. Afin d'évaluer l'énergie de point zéro, nous avons besoin d'évaluer de manière très précise les constantes élastiques *ab initio* (cf. § 3.5). Ce que nous ferons au chapitre 7. Après cette correction, on ne modifie pas qualitativement la stabilité relative des phases. Comme le calcul LDA-NLCC est en accord qualitatif avec l'expérience et que la différence entre le calcul LDA et le calcul LDA-NLCC vient du traitement des électrons de semi-cœur, nous allons étudier l'influence de ces électrons sur le calcul au paragraphe 5.3, et développer une correction pour ces états au chapitre 6.

TAB. 5.4 – Paramètres de maille (en Bohr) et paramètres des équations d'état pour TiO_2 (module de rigidiré en GPa et volume d'équilibre en $Bohr^3$/unité de TiO_2, énergie en meV). "Sc Imp" signifie que les électrons de semi-cœur sont traités implicitement et "Sc Exp" qu'ils sont traités explicitement. Pour une revue des résultats *ab initio* et expérimentaux des paramètres de maille et des équations d'états, on peut regarder [63, 66].

	LDA Sc Exp	LDA-NLCC Sc Imp	LDA [62] Sc Exp	Exp.
TiO_2 anatase a	7.089 (-0.8 %)	7.390 (3.3 %)	7.058 (-1.3%)	7.147 [117]
c/a	2.5128	2.5127	2.5526	2.512 [117]
c	17.813 (-0.8 %)	18.569 (3.2 %)	18.017 (0.3%)	17.956 [117]
u	0.2086	0.2074		0.208 [117]
B_0			199	179 ±2 [118]
B'_0			1.72	4.5 ±0.2 [118]
V_0	223.8	224.4	224.4	229.9 [118]
TiO_2 rutile a	8.605 (-0.7 %)	8.9173 (2.8 %)	8.592 (-0.9%)	8.668 [119]
c/a	0.6411	0.6473	0.6434	0.6440 [119]
c	5.517 (-1.2 %)	5.772 (3.5 %)	5.528 (-0.9%)	5.582 [119]
u	0.3039	0.3036		0.305 [119]
B_0	240	231	249	230 ±10 [120] 211 ±10 [118]
B'_0	5.5	4.7	4.98	6.6 ±0.04 [120] 6.5 ±0.7 [118]
V_0	204.24	229.49	204.0	209.7 [119]
$E_{ana} - E_{rut}$	-57.2	158.7	-20	62 [41]

5.2 Correction de cœur non linéaire

5.2.1 Statut des électrons de semi-cœur dans les éléments de transitions

Localisation

La localisation prend plusieurs significations dans cette thèse. Dans ce chapitre la localisation des orbitales atomiques est définie par le fait que l'or-

bitale électronique se trouve plus ou moins proche du noyau. Au chapitre 6.1, nous introduirons la notion d'orbitale localisée pour la correction de l'auto-interaction électronique. Dans ce cas nous ne parlons pas de l'extension que prend une orbitale par rapport aux noyaux, mais du fait qu'elle est non nulle seulement dans une région bien définie de l'espace, par opposition aux orbitales de Bloch, qui sont périodiques.

De l'atome au solide

Le titane est de configuration atomique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Les électrons $1s$, $2s$ et $2p$ sont les électrons de cœur très profonds en énergie (cf. tab. 5.5) et localisés très près du noyau (cf. fig. 5.1). Les électrons $3d$ et $4s$ sont les électrons de valence, les plus hauts en énergie et beaucoup plus délocalisés.

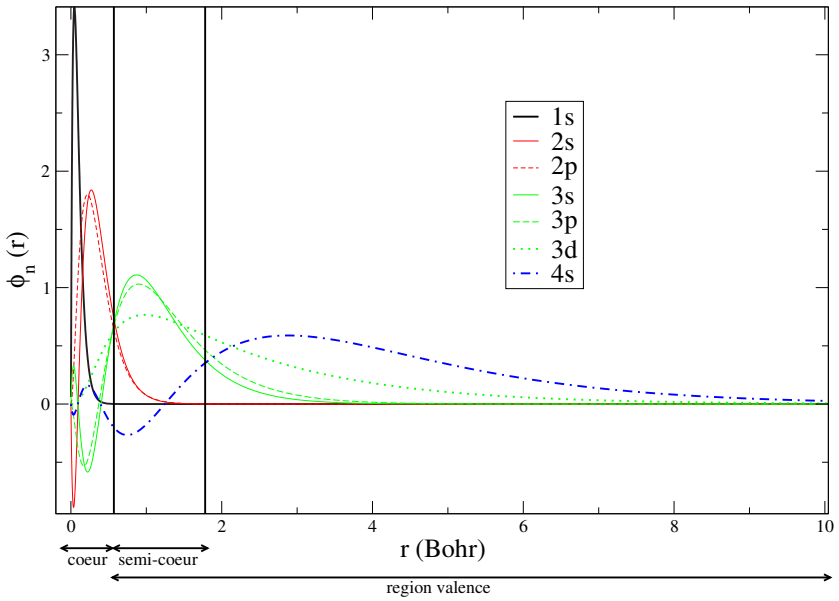


FIG. 5.1 – Orbitales de Kohn et Sham de l'atome de titane en DFT-LDA pour la configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Quant aux électrons $3s$ et $3p$, ils sont dits électrons de semi-cœur car leur rôle est plus ambigu. En effet, ils sont profonds en énergie (cf. tab. 5.5) et ne participent pas à la liaison chimique : lorsqu'on les traite explicitement dans le solide, leur densité est nulle au milieu de la liaison (cf. fig. 5.2) et leur structure de bandes présente une très faible dispersion : la largeur de bande des orbitales de Kohn-Sham $3s$ est de 0.23 eV et la largeur $3p$ de 0.97 eV. (cf. fig. 5.3).

Le cuivre est de configuration atomique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Il possède donc aussi des électrons de semi-cœur $3s$ et $3p$. Comme pour le titane,

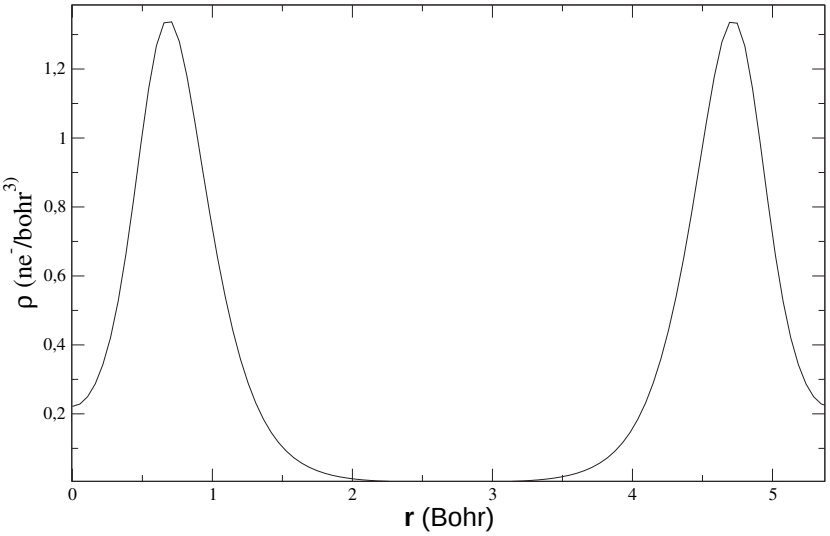


FIG. 5.2 – Densité des électrons de semi-cœur dans la phase α du titane en DFT-LDA, quand ils sont traités explicitement dans la valence. La coupe de la densité est faite suivant $\boldsymbol{a}$ le premier vecteur de base du réseau direct.

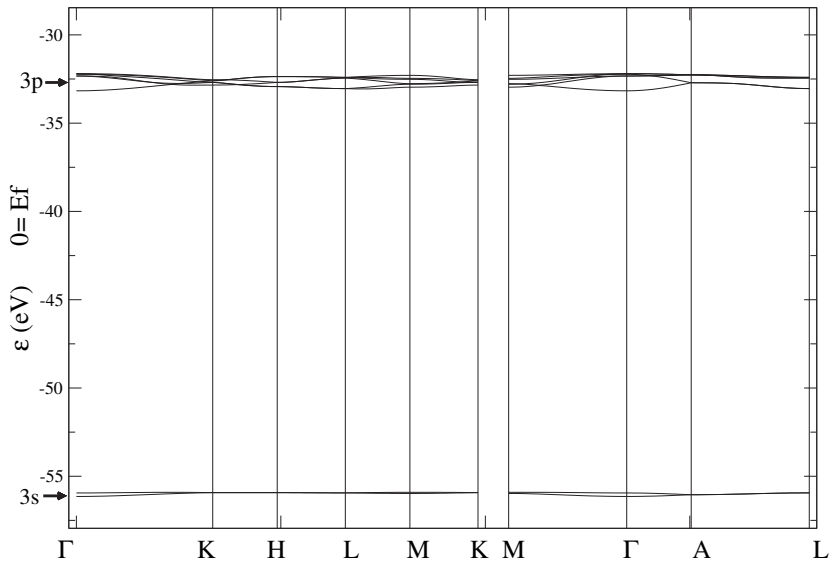


FIG. 5.3 – Structure de bandes DFT-LDA dans la gamme d'énergie correspondant aux électrons de semi-cœur dans la phase α du titane. La référence d'énergie est le niveau de Fermi théorique.

TAB. 5.5 – Valeurs propres de l'atome de cuivre et de titane en DFT-LDA.

	Cu	ε (eV)		Ti	ε (eV)
Cœur	$1s^2$	-8833.4538	Cœur	$1s^2$	-4856.1361
	$2s^2$	-1060.4150		$2s^2$	-535.4828
	$2p^6$	-916.4486		$2p^6$	-443.9903
Semi-cœur	$3s^2$	-114.1522	Semi-cœur	$3s^2$	-62.2632
	$3p^6$	-72.0332		$3p^6$	-38.7862
Valence	$3d^{10}$	-5.3251	Valence	$3d^2$	-4.4634
	$4s^1$	-4.8652		$4s^2$	-4.6004

ils sont profonds en énergie (cf. tab. 5.5), et ne participent pas à la liaison chimique : la largeur de bande $3s$ est de 0.03 eV et celle de la bande $3p$ est de 0.15 eV. Les électrons de semi-cœur du cuivre sont plus profonds en énergie que ceux du titane (cf. tab. 5.5), ce qui se reflète dans les largeurs de bande qui sont 6 fois plus faibles que dans le cas du titane.

Importance de l'interaction d'échange

Cependant, les électrons de semi-cœur se trouvent sur la même couche que les électrons $3d$ et leurs orbitales de Kohn-Sham se recouvrent spatialement (nous ne présentons que Ti, mais le comportement est identique pour Cu cf. fig. 5.1). Leur interaction d'échange avec les électrons $3d$ est donc importante du fait de ce recouvrement spatial. Dans ce cas, il est important de tenir compte correctement de cette interaction d'échange.

Nous avons vu au chapitre précédent que nous pouvions traiter explicitement les électrons de semi-cœur dans la valence, ce que nous détaillerons au chapitre suivant, ou les traiter implicitement en NLCC (cf. chapitre 5.2). C'est cette possibilité que nous allons maintenant explorer.

Dans notre groupe, il a été observé à plusieurs reprises une augmentation systématique des volumes d'équilibre en NLCC par rapport à un pseudopotentiel incluant les états de semi-cœur, et de manière corollaire une augmentation ou une stagnation des modules de rigidité B (tab. 5.6 et [121]).

Nous avons également constaté que les stabilités relatives des phases α et ω (Ti) d'une part, et rutile et anatase (TiO_2) d'autre part, est renversée en NLCC. Nous étudions ici les raisons de ces différences.

Pour montrer que la compréhension que nous obtenons est cohérente pour l'ensemble des métaux correspondant au remplissage de l'orbitale $3d$ (métaux de transition), et non pas spécifiquement liée au titane – l'un des premiers métaux de transition – l'étude est aussi réalisée sur le cuivre métallique – l'un des derniers métaux de transition.

TAB. 5.6 – Modules de rigidité et volumes d'équilibre de Cu_2O [122], Cu, Ti et TiO_2 suivant que les électrons de semi-cœur sont traités explicitement dans la valence ou implicitement dans le cœur. "sans Sc" signifie sans semi-cœur et sans NLCC, "Sc Imp" que les électrons de semi-cœur sont traités implicitement et "Sc Exp" qu'ils sont traités explicitement.

		LDA Sc Exp	LDA-NLCC Sc Imp	LDA sans Sc	Exp.
Cu	V_0 (Bohr^3)	73.4	74.5	74.1	79.4 [123]
Cu_2O	V_0 (Bohr^3)	122.3		130.4	131.3[124]
	B (GPa)	136.1		147.7	112 ±8 [124]
TiO_2 anatase	V_0 (Bohr^3)	223.8	253.5		229.9 [117]
rutile	V_0 (Bohr^3)	204.2	229.5		209.7 [119]
	B_0 (GPa)	231	240		230 ±10 [120]
Ti α	V_0 (Bohr^3)	108.0	123.2		118.4 [110]
	B_0 (GPa)	129	126		110.0 [60]
β	V_0 (Bohr^3)	106.3	123.8		117.4 [a]
	B_0 (GPa)	118	128		99 [116]
ω	V_0 (Bohr^3)	106.3	123.8		116.5 [b]
	B_0 (GPa)	130	128		105.3 [115]

[a] extrapolation à T= 0 K de [111]
[b] extrapolation à T= 0 K de [1]

Relaxation des électrons de semi-cœur

Pour savoir si les électrons de semi-cœur sont des électrons de cœur, nous allons vérifier si la densité de semi-cœur est sensible ou non à l'environnement chimique. Pour cela, nous avons fait des calculs atomiques avec plusieurs configurations pour la valence. Ceux-ci confirment (fig. 5.4) que les électrons de semi-cœur ne peuvent pas être traités comme des électrons de cœur pour le titane : la relaxation de ces états est trop importante.

Par opposition, les électrons de semi-cœur du cuivre sont insensibles à la modification de la valence (fig. 5.5) et se comportent comme des électrons de cœur. Ceci n'est pas surprenant car les électrons $3s$ et $3p$ du cuivre sont bien plus profonds en énergie que ceux du titane (cf. tab. 5.5).

Localisation des électrons de semi-cœur

Nous pouvons quantifier la modification de la densité des électrons de semi-cœur en évaluant leur localisation : sur la figure 5.4, nous montrons comment définir la localisation pour les électrons de semi-cœur, en prenant un rayon de localisation correspondant à la largeur à mi-hauteur de la densité. D'autres possibilités existent pour évaluer la localisation comme

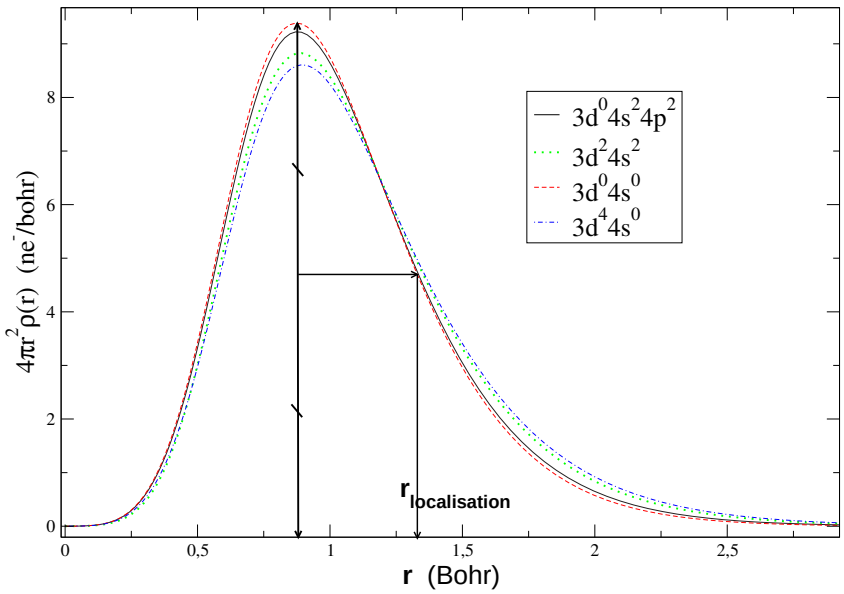


FIG. 5.4 – Densité des électrons de semi-cœur de l'atome de titane selon différentes configurations atomiques de la valence. Cœur et semi-cœur sont en configuration [Ar]$3s^2 3p^6$.

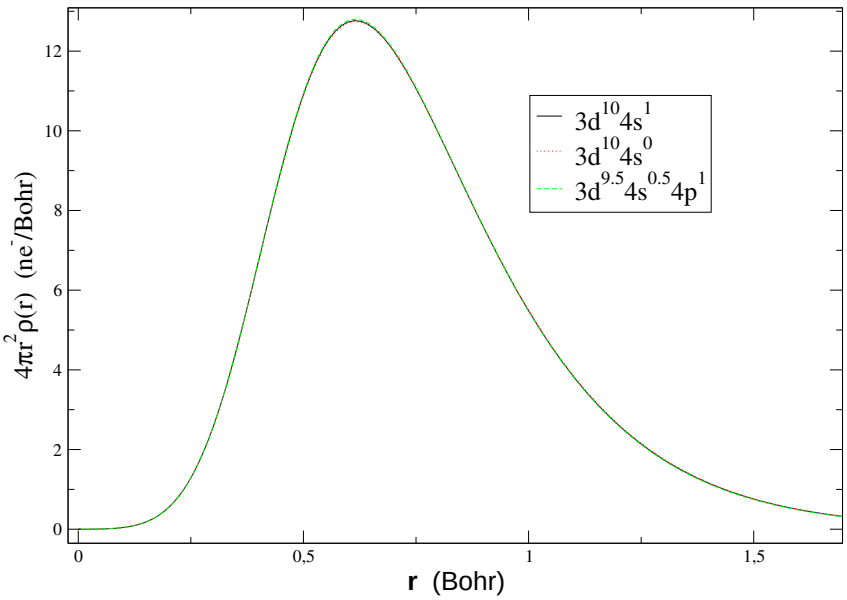


FIG. 5.5 – Densité des électrons de semi-cœur de l'atome de cuivre selon différentes configurations atomiques de la valence. Cœur et semi-cœur sont en configuration [Ar]$3s^2 3p^6$.

TAB. 5.7 – Titane - Rayon de localisation en fonction de la configuration atomique de la valence et du paramètre du modèle (voir texte).

configuration	$r_{localisation}$ (Bohr)
$3d^4 4s^0$	1.394
$3d^{3.5} 4s^{0.5}$	1.392
$3d^2 4s^2$	1.380
$3d^0 4s^2 4p^2$	1.342
$3d^0 4s^0$	1.330
densité modèle	$r_{localisation}$ (Bohr)
$p = 1.2$	1.161
$p = 1.4$	0.996

le rayon moyen ou l'écart type sur le rayon moyen. L'avantage de cette définition, et qu'elle est très simple à calculer (cf. tab. 5.7).

Pour pouvoir explorer l'influence de la localisation des électrons de semi-cœur, nous avons créé des densités modèles à partir d'un ajustement de la densité des électrons de semi-cœur, obtenues sur la configuration de valence $3d^4 4s^0$:

$$\rho_p(r) = p^3 \rho_{ajust}(pr) \tag{5.3}$$

Pour faire l'ajustement, nous avons fait deux ajustements (un pour chaque orbitale) en utilisant la forme $r^l P(r) exp(-br)$ (où P est un polynôme d'ordre 6, b un nombre positif et l le moment angulaire), pour les orbitales $3s$ et $3p$. Nous obtenons alors un très bon ajustement de la densité $\rho_{ajust}(r)$ à partir de la somme des deux ajustements :

$$\rho_{ajust}(r) = 2\left(P^{3s}(r) exp(-b^{3s} r)\right)^2 + 6\left(r P^{3p}(r) exp(-b^{3p} r)\right)^2 \tag{5.4}$$

5.2.2 Pseudopotentiel NLCC adapté à l'environnement du solide

Pour le titane, les électrons de semi-cœur ne peuvent pas être considérés comme des électrons de cœur. Si cependant nous voulons créer un pseudopotentiel avec les électrons de semi-cœur figés dans le cœur en utilisant la NLCC, alors le pseudopotentiel sera très peu transférable. C'est-à-dire que les résultats dépendront beaucoup de la configuration d'origine du pseudopotentiel.

Si nous voulons que les résultats donnés par un pseudopotentiel NLCC ne soient pas erronés, il faut que la configuration sur laquelle il a été généré soit proche de l'environnement chimique du titane dans le solide.

Grâce au pseudopotentiel contenant les électrons de semi-cœur dans la valence, nous pouvons laisser les électrons de semi-cœur relaxer dans le solide, afin de déterminer quelle est la configuration atomique la plus proche de l'environnement du solide. Pour cela nous avons projeté les fonctions d'onde du solide sur les orbitales atomiques. Nous obtenons alors la configuration $3s^2 3p^6 3d^{3.5} 4s^{0.5}$ (cf. § 5.2).

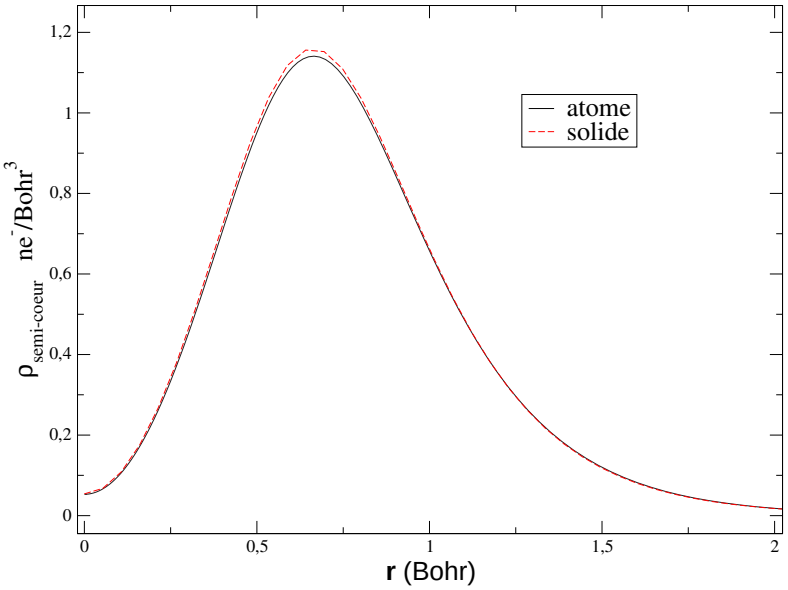


FIG. 5.6 – Comparaison de la densité des électrons de semi-cœur du solide (phase α du titane) et de celle de l'atome (en configuration $3s^2 3p^6 3d^{3.5} 4s^{0.5}$).

Nous avons alors généré un pseudopotentiel NLCC pour cette configuration avec $r_c^s = 1.5$, $r_c^p = 1.7$, $r_c^d = 0.5$, et $r_{NLCC} = 0.8$ Bohr. Nous obtenons des résultats très proches de ceux obtenus en traitant les états de semi-cœur explicitement pour l'ensemble des propriétés considérées (tab. 5.8).

TAB. 5.8 – Comparaison entre le calcul NLCC adapté à l'environnement du solide (LDA NLCC adapté) et le calcul prenant en compte explicitement les électrons de semi-cœur dans la valence (LDA Sc Exp).

	B_V α (GPa)	V_{eq} α (Bohr^3/atome)	V_{eq} β (Bohr^3/atome)	V_{eq} ω (Bohr^3/atome)	E_ω - E_α (meV)	E_α - E_β (meV)
LDA-NLCC adapté	131	111.8	110.4	110.6	-18	-89
LDA Sc Exp	129	108.0	106.3	106.3	-23	-91

La structure de bandes pour la phase α montre un écart maximum de 0.13 eV en traitant les électrons de semi-cœur en NLCC par rapport à un calcul où ils sont traités explicitement dans la valence. La densité des semi-cœur relaxée dans le solide est très proche de la densité des semi-cœur atomique (fig. 5.6), ce qui nous confirme que la configuration atomique que nous avons choisie est adaptée à l'environnement du solide.

Nous avons donc un point de départ correct pour pouvoir évaluer l'influence de la relaxation de la densité des électrons de semi-cœur introduite en NLCC dans la fonctionnelle d'échange et corrélation.

Effet de la localisation des électrons de semi-cœur

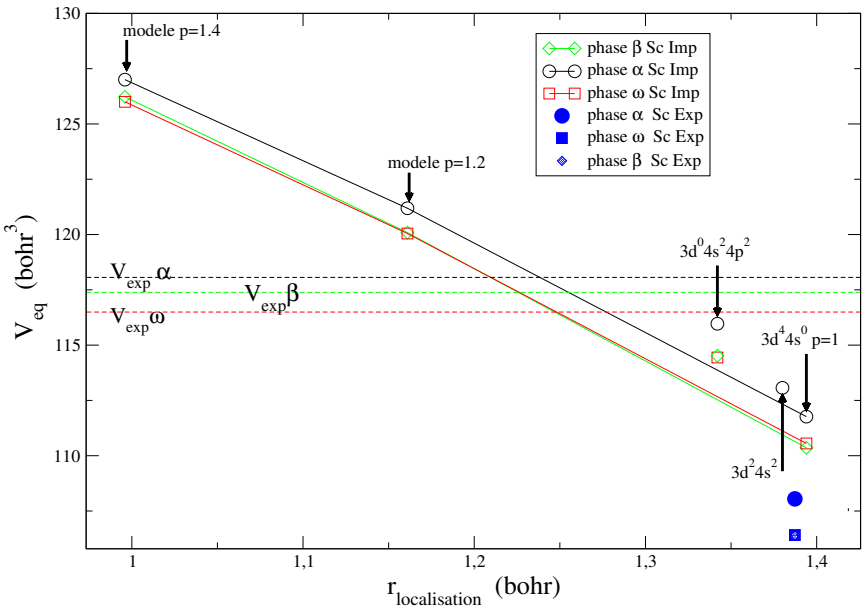


FIG. 5.7 – Evolution du volume d'équilibre des trois phases du titane en NLCC en fonction du rayon de localisation des électrons de semi-cœur. Le rayon de localisation évolue avec la configuration de valence (la configuration atomique est précisée) et avec les densités modèles de l'équation 5.3 (le paramètre p est précisé). Les tirets représentent les volumes expérimentaux. "Sc Imp" signifie que les électrons de semi-cœur sont traités implicitement et "Sc Exp" qu'ils sont traités explicitement.

La configuration de départ du pseudopotentiel peut influencer le calcul NLCC à deux niveaux. En modifiant la densité des électrons de semi-cœur, elle modifie l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho_v + \rho_c]$. La configuration de départ modifie aussi le pseudopotentiel : si le pseudopotentiel est trans-

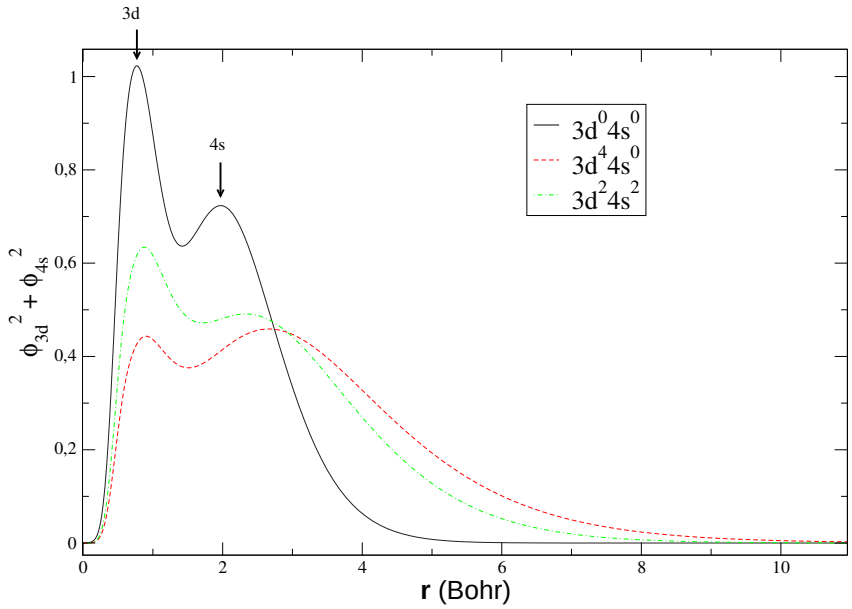


FIG. 5.8 – Densité de l'orbitale $3d$ (pic de gauche) et $4s$ (pic de droite) du titane selon différentes configurations atomiques de la valence. Cœur et semi-cœur sont en configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6$.

férable, l'influence doit être très faible. Nous allons dans un premier temps négliger cette dernière.

Nous allons donc remplacer ρ_c par la densité des électrons de semi-cœur, que nous avons calculée au § 5.2.1 pour différentes configurations de valence, et par les densités modèles eq. (5.4). Nous faisons ceci sans toucher au pseudopotentiel : c'est-à-dire que nous utilisons une densité de cœur différente de celle qui est à l'origine du pseudopotentiel.

Sur la figure 5.7, nous avons tracé le volume d'équilibre théorique en fonction du rayon de localisation tel que défini fig. 5.4. Nous avons représenté en en traits pleins les calculs pour la densité modèle et par des points isolés certaines configurations atomiques définies tab. 5.7. Nous reportons également les résultats obtenus en traitant les états de semi-cœur explicitement (fig. 5.7, symboles pleins bleus), ainsi que les volumes expérimentaux (fig. 5.7, tirets).

Nous montrons que le volume d'équilibre des trois phases du titane dépend fortement de la modification de la densité des semi-cœurs (cf. fig. 5.7). L'influence de cette modification est principalement due au changement de localisation des électrons de semi-cœur.

L'évolution du volume n'est pas intuitive. En effet nous pourrions penser que plus les électrons de semi-cœur sont localisés, plus ils laissent de place aux autres électrons, et que le volume doit diminuer avec la localisation. En fait, nous constatons qu'il n'en est rien, car plus les électrons de semi-

cœur sont localisés, plus l'orbitale 4*s* se délocalise, alors que le maximum de probabilité de présence de l'orbitale 3*d* ne bouge pas (cf. fig. 5.8).

Effet de la configuration atomique du pseudopotentiel

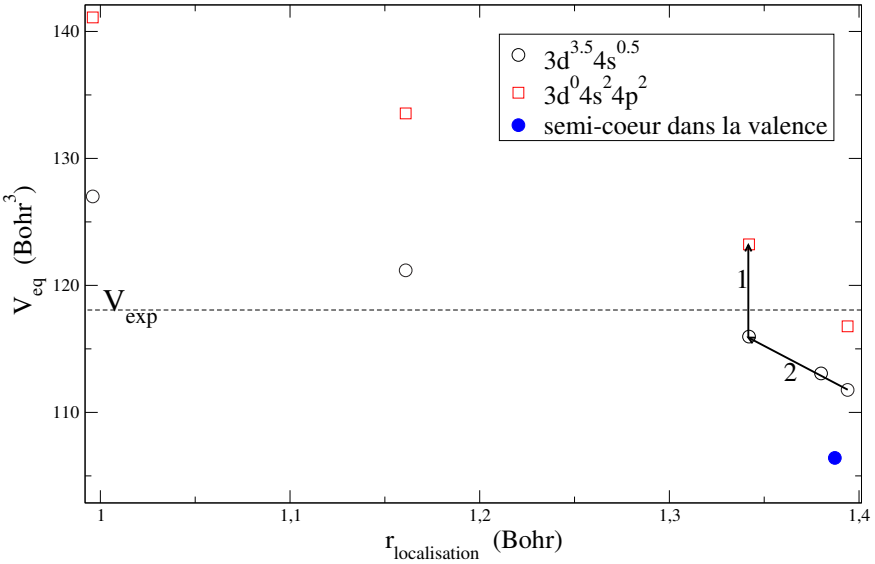


FIG. 5.9 – Evolution du volume d'équilibre de la phase α en fonction de la configuration atomique de départ et de la localisation.

Nous allons maintenant voir que la modification de la densité des semi-cœur n'explique pas à elle seule, les modifications de volume que nous avons observées dans le tableau 5.6.

Nous construisons le pseudopotentiel NLCC à partir de la configuration $3s^2 3p^6 3d^0 4s^2 4p^2$ avec $r_c^s = 1.5$, $r_c^p = 1.7$, $r_c^d = 0.5$, et $r_{NLCC} = 1.5$ Bohr.

Nous avons fait pour ce pseudopotentiel la même étude que précédemment. L'influence de la configuration atomique de départ sur le volume d'équilibre (flèche 1, fig. 5.9) est du même ordre que l'influence du rayon de localisation (flèche 2, fig. 5.9). De plus, ces deux effets s'ajoutent entraînant une modification du volume de plus de 10 %, ce qui explique les grandes différences trouvées aux tableaux 5.3 et 5.6.

En construisant un pseudopotentiel traitant implicitement les états de semi-cœur en NLCC, sur la configuration adaptée au solide, il reste cependant un écart de 3.5 % sur le volume par rapport au calcul traitant explicitement les électrons de semi-cœur (tab. 5.8). Cette différence s'explique par l'effet des rayons de coupure (cf. 5.2.3). En effet, la région de semi-cœur, où les orbitales de Kohn-Sham des électrons 3*d* possèdent leur maximum de densité de probabilité de présence, ne peut pas être décrite

correctement par la composante s et p du pseudopotentiel : pour supprimer les nœuds des fonctions $4s$ et $4p$, nous devons choisir des rayons de coupure r_c^s et r_c^p au delà du dernier nœud (1.2 Bohr) alors que la région de la valence commence avant, à 0.5 Bohr (cf. fig. 5.1).

5.2.3 Cas du cuivre

Nous avons expliqué pour Ti les changements importants de volume que nous avons constatés. Cependant ces explications ne s'appliquent pas à Cu :

- nous avons vu au paragraphe 5.2.1 que les électrons de semi-cœur de Cu étaient des électrons insensibles à l'environnement chimique. Nous trouvons d'ailleurs une modification de volume beaucoup plus faible pour Cu de 1.5 % (tab. 5.6).
- En fait, l'explication de la légère différence que nous trouvons dans les volumes d'équilibre pour le cuivre, vient des rayons de coupure utilisés. Les résultats que nous avons présentés sont obtenus avec $r_c^s = 1.5$, $r_c^p = 2.08$, $r_c^d = 0.24$ et $r_{NLCC} = 0.6$ Bohr. Si nous diminuons r_c^p à 1.3 Bohr, alors l'accord du calcul avec états de semi-cœur est presque parfait (73.16 Bohr^3 pour 73.40 avec semi-cœur).
- Nous avons vérifié que le changement de configuration n'affecte pas le calcul en créant un pseudopotentiel sur la configuration $3d^{10}4s^0$ ($V_{eq} = 72.63$ Bohr^3) et un pseudopotentiel sur la configuration $3d^{10}4s^1$ ($V_{eq} = 72.82$ Bohr^3).

5.2.4 Propriétés dépendant du volume

Dans l'approximation NLCC, le volume d'équilibre du titane est fortement influencé par le changement de configuration de la valence. Toutes les propriétés physiques ayant une dépendance importante en fonction du volume, risquent donc d'être affectées. La phase ω apparaît expérimentalement sous pression, ce qui fait de $E_\omega - E_\alpha$ une quantité dépendant du volume. Nous allons maintenant montrer que ceci explique l'inversion de stabilité que nous avons constatée.

Nous avons donc regardé l'influence du rayon de localisation et de la configuration sur $E_\omega - E_\alpha$ (fig. 5.10). La variation du volume d'équilibre est effectivement suffisamment importante pour que la stabilité relative des phases α et ω soit renversée.

A contrario, la différence $E_\beta - E_\alpha$ est beaucoup moins sensible aux changements de volume (cf. fig. 5.11).

Nous constatons que si le volume croît (donc va vers le résultat expérimental), l'évolution de $E_\omega - E_\alpha$ tend à restabiliser la phase α, ce qui est l'évolution correcte si nous voulons améliorer l'accord avec l'expérience.

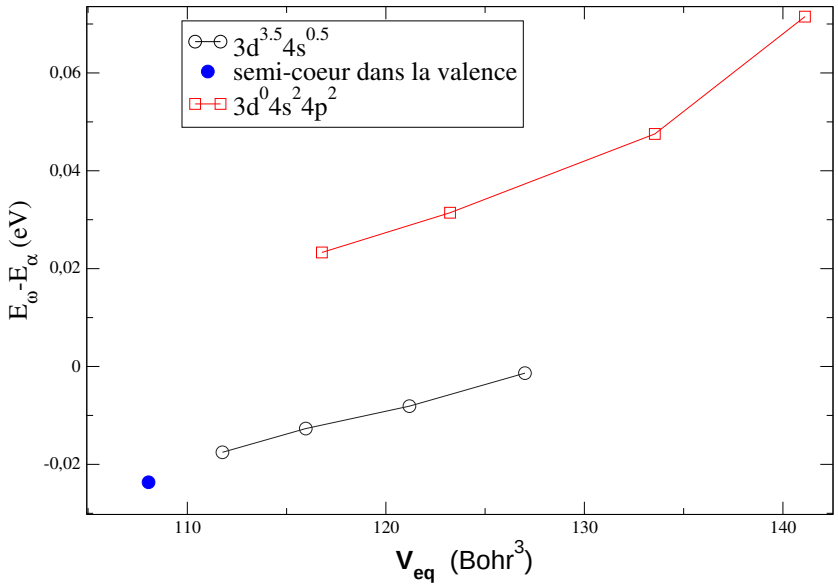


FIG. 5.10 – Evolution de la stabilité des phases α et ω du titane en fonction du pseudopotentiel (cf. § 5.2.2) et du volume d'équilibre. Ce dernier varie pour un pseudopotentiel donné à cause du changement de localisation des électrons de semi-cœur que nous faisons varier artificiellement comme au § 5.2.2.

Une autre propriété dépendant aussi fortement du volume est le module de rigidité B (fig. 5.12). Nous verrons au § 7.6, que toutes les constantes élastiques présentent cette dépendance en fonction du volume.

Pour résumer, certaines propriétés dépendent fortement du volume (ou de la pression) et la différence d'énergie $E_\omega - E_\alpha$ en est une. Le volume d'équilibre théorique dépend fortement de la façon dont est généré le pseudopotentiel en NLCC. L'inversion de la stabilité des phases α et ω en NLCC-LDA par rapport à la LDA traitant explicitement les électrons de semi-cœur s'explique donc par la manière dont est généré le pseudopotentiel. Même si la LDA-NLCC est en meilleur accord avec les paramètres de maille expérimentaux et en accord qualitatif sur la stabilité relative des phases, ces résultats ne sont pas représentatifs d'un calcul LDA de référence.

5.2.5 Conclusion

Nombre de propriétés de l'état fondamental dépendent de manière étroite du volume d'équilibre. Or, le volume d'équilibre pour le titane est très sensible à la façon dont sont considérés les électrons de semièccœur, ce qui explique les résultats assez différents trouvés dans la littérature, en particulier pour la stabilité (par exemple [57] et [5]).

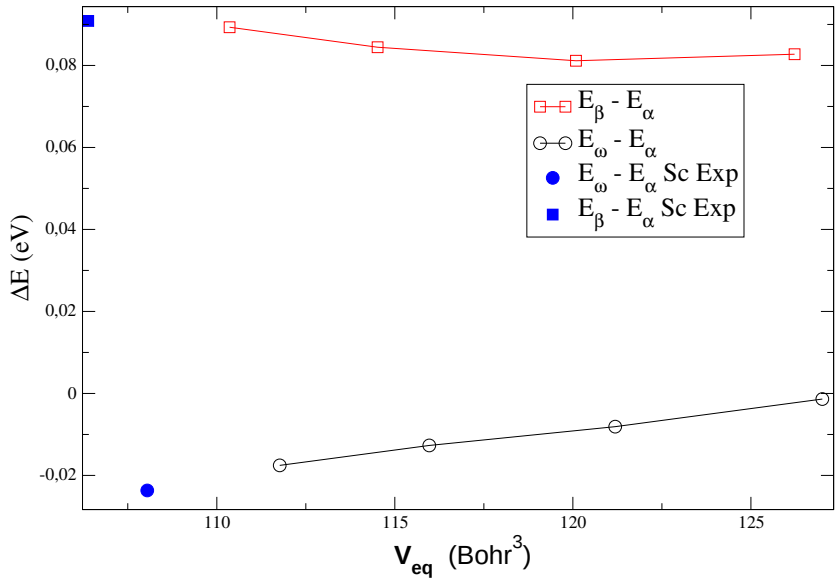


FIG. 5.11 – Evolution des différences d'énergie entre phases du titane en fonction du volume d'équilibre obtenu avec différents rayons de localisation. La configuration atomique du pseudopotentiel est $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^{3.5} 4s^{0.5}$.

En ce qui concerne la stabilité relative des phases α et ω, nous pouvons maintenant conclure que le résultat LDA de référence prédit la phase ω la plus stable. Le résultat NLCC n'était pas correct, cependant l'accord qualitatif avec l'expérience sur la stabilité des phases n'était pas fortuit, mais dû au meilleur accord du volume d'équilibre.

J'ai montré que la NLCC est une approximation supplémentaire qu'il convient de contrôler soigneusement, et si malgré les problèmes de transférabilité nous voulons créer un pseudopotentiel incluant les états de semi-cœur dans le cœur, j'ai montré que la procédure à adopter est la suivante :

- Calcul de référence traitant explicitement les électrons de semi-cœur
- Calcul de la configuration atomique correspondant à celle du solide par projection sur les orbitales atomiques
- Génération du pseudopotentiel pour cette configuration

J'ai obtenu alors des résultats NLCC-LDA proches des résultats LDA. Dans le cas du cuivre, j'ai montré que le petit écart persistant est dû aux rayons de coupure du pseudopotentiel.

Ceci peut être utile pour calculer de gros systèmes à base d'éléments de transition, car la NLCC permet d'alléger les calculs en diminuant de huit le nombre d'électrons à calculer. Toutefois il faut rester prudent lors de l'utilisation d'un tel pseudopotentiel, car il faut que l'environnement chimique se modifie peu. Nous pouvons mettre à profit cette sensibilité du

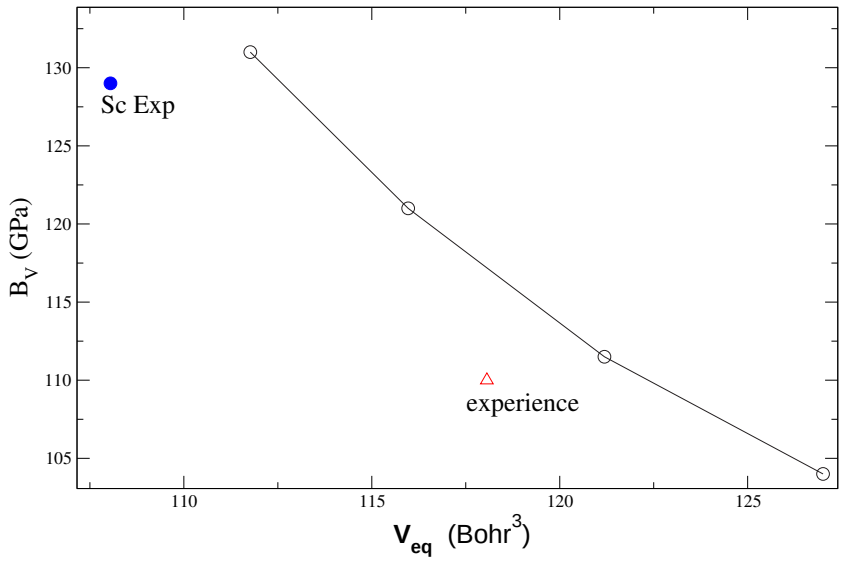


FIG. 5.12 – Evolution du module de rigidité de la phase α en fonction du volume d'équilibre obtenu avec différents rayons de localisation. La configuration atomique du pseudopotentiel est $3s^2 3p^6 3d^{3.5} 4s^{0.5}$.

volume à l'environnement chimique, et nous en servir comme d'un test très précis de la qualité de ce pseudopotentiel NLCC, en le comparant avec le volume d'équilibre du calcul de référence.

A pseudopotentiel constant, le volume d'équilibre est surtout sensible à la localisation des états de semi-cœur. Nous pouvons donc nous demander si la LDA prédit correctement la localisation des états de semi-cœur. En effet, sur des états aussi localisés, nous savons que l'énergie d'auto-interaction électronique est importante et que si nous corrigeons cette énergie (correction d'auto-interaction ou SIC) les états auront tendance à encore plus se localiser. De plus, lorsque la localisation augmente alors toutes les propriétés que nous avons étudiées ici évoluent vers un meilleur accord avec l'expérience.

Nous pouvons traiter explicitement les électrons de semi-cœur en les incluant dans le calcul comme électrons de valence. L'avantage est de pouvoir prendre en compte l'effet de la relaxation des électrons de semi-cœur quand l'environnement chimique change, et de pouvoir décrire correctement la région de semi-cœur qui est incluse dans la région de valence. Le gros désavantage est d'alourdir considérablement les calculs, puisque nous aurons 8 électrons supplémentaires à traiter et comme ces électrons sont très localisés – ils ne forment pas de liaison chimique et restent confinés près du noyau –, il faudra un nombre d'ondes planes important pour les décrire.

D'autre part, pour ces états quasi-atomiques, nous pouvons nous demander si la DFT-LDA est efficace. On sait en effet que dans l'atome, l'approximation de Hartree-Fock, qui permet d'annuler complètement les effets d'auto-interaction électronique (cf. chapitre 6.1) donne de meilleurs résultats que la LDA [125].

5.3 Traitement explicite des électrons de semi-cœur et développements théoriques

Nous allons maintenant étudier en détail le calcul traitant les électrons de semi-cœur de manière explicite dans la valence. Une difficulté se présente dans ce cas, car nous devons prendre en compte deux orbitales de même moment angulaire ($3s$ et $4s$). Notre objectif est double : d'abord nous voulons un calcul de référence pour le solide traitant les $3s$ et les $4s$ avec la même précision. Ensuite nous voulons disposer d'un formalisme multiprojecteur afin de pouvoir développer un pseudopotentiel corrigé de l'auto-interation électronique.

5.3.1 Effet du désécrantage

Si nous voulons prendre en compte explicitement les électrons de semi-cœur du titane, il faut considérer deux orbitales ($3s$ et $4s$) pour le moment angulaire s. La façon standard de générer le pseudopotentiel dans ce cas est d'appliquer la méthode BHS à l'orbitale $3s$ (cf. § 1.6) et de considérer l'orbitale $4s$ comme étant le premier état excité du pseudopotentiel ainsi généré. Le gros désavantage de cette méthode est que, comme l'orbitale $4s$ ainsi générée n'est pas issue de la méthode BHS, il n'y a aucune raison pour qu'elle respecte les quatre propriétés (1.37)-(1.40). En particulier, sa valeur propre va être différente de la valeur propre de référence (cf. tab. 5.9 colonne 3) et la fonction d'onde ne va pas être égale à la fonction d'onde de référence au-delà de r_c^{3s}. Nous appellerons cette orbitale un état excité du pseudopotentiel, l'état fondamental étant l'orbitale sur laquelle nous avons pseudisé, c'est-à-dire l'orbitale $3s$.

Un second problème se pose alors au moment du désécrantage du pseudopotentiel (cf. 1.6.5). En effet, si nous désécrantons le pseudopotentiel en calculant la densité de valence ρ_v avec cette orbitale, nous allons introduire une inexactitude dans le comportement du pseudopotentiel au-delà de r_c^{3s}.

Dans FHIPP [126], les auteurs ont donc préféré ne pas désécranter le pseudopotentiel avec cette orbitale, mais plutôt avec l'orbitale de référence. Malheureusement l'orbitale exacte comporte de nombreux nœuds (3 nœuds), et la variation de la fonction d'onde au niveau de son premier

TAB. 5.9 – Calcul des niveaux de l'atome de titane avec différents pseudopotentiels. Erreur absolue en meV obtenue avec les différents pseudopotentiels dans la configuration fondamentale de l'atome de Ti par rapport au calcul de référence. En première colonne les valeurs propres de références (tous les électrons), en deuxième colonne le pseudopotentiel désécranté avec l'orbitale $4s$ de référence (tous les électrons), en troisième colonne le pseudopotentiel désécranté avec l'orbitale $4s$ comme premier état excité du pseudopotentiel généré sur la $3s$, en dernière colonne le pseudopotentiel généré sur la configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$. Les rayons de coupure sont les mêmes pour les trois pseudopotentiels : $r_c^s = 0.496$ $r_c^p = 0.698$ $r_c^d = 0.496$ en Bohr.

	référence eV	$4s$ référence	$4s$ état excité	$3d^4 4s^0$
$3s^2$	-62.2632	41	0	-27
$3p^6$	-38.7862	38	0	21
$3d^2$	-4.4634	30	0	38
$4s^2$	-4.6004	-9	-24	-12
$4p^0$	-1.5394	4	- 6	3
$5s^0$	-0.0579	2	-2	0

nœud est très brutale, ce qui entraîne la présence d'une ondulation très malvenue dans le pseudopotentiel (ligne verticale dans fig. 5.13). De plus, la densité de valence ρ_v, qui sert au désécrantage, n'est pas celle issue de la solution du Hamiltonien contenant le pseudopotentiel. Ceci entraîne une incohérence, qui nous fait perdre les quatre propriétés (1.37)-(1.40) sur tous les moments angulaires : à cause de l'autocohérence sur la densité, l'ensemble du Hamiltonien contenant le pseudopotentiel est affecté (cf. tab. 5.9 colonne 2).

Il est donc intéressant de pouvoir désécranter le pseudopotentiel de manière cohérente, c'est-à-dire avec l'orbitale $4s$ comme état excité. Dans ce cas, nous conservons les quatre propriétés (1.37)-(1.40) pour l'orbitale $3s$, $3p$ et $3d$, mais pas pour l'orbitale $4s$ (cf. tab. 5.9 colonne 3).

Nous avons étudié l'effet de ces deux types de désécrantage sur la transférabilité des pseudopotentiels (cf. tab. 5.10). Pour comparaison, nous avons aussi généré un pseudopotentiel sur la configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$, qui présente l'avantage d'avoir l'orbitale $4s$ vide, et sur lequel la question du choix de l'orbitale pour la densité de désécrantage ne se pose pas (cf. tab. 5.9 colonne 4). L'analyse de la transférabilité, montre que le choix des auteurs de FHIPP, est un bon choix pour désécranter. Nous avons testé de nom-

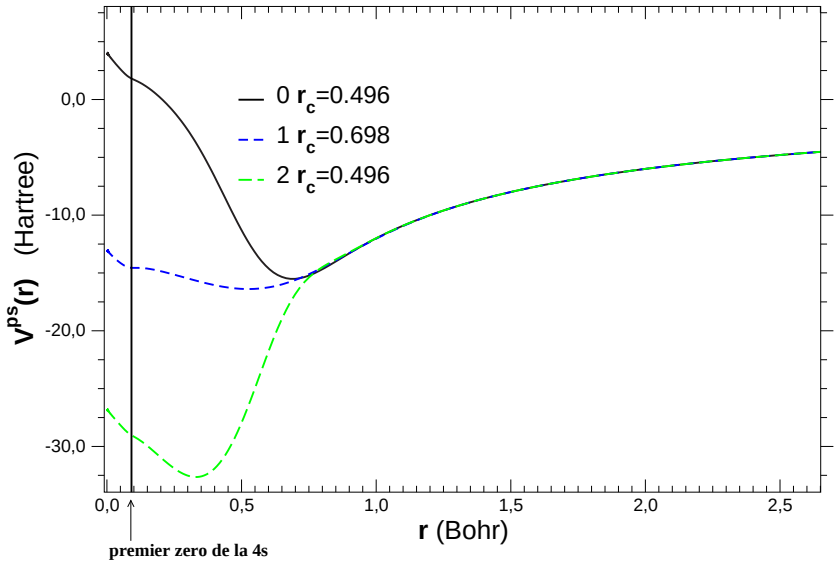


FIG. 5.13 – Pseudopotentiel du titane généré en configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ et désécranté avec l'orbitale $4s$ exacte.

breuses configurations atomiques et en moyenne l'erreur sur les orbitales $3d$ et $4s$ est réduite quand nous désécrantons avec la fonction d'onde de référence – ce sont ces orbitales qu'il faut décrire de manière précise. Cependant, ce résultat dépend de la configuration prise en compte, et en particulier les orbitales $n = 3$ sont bien décrites dans une configuration ionisée (tab. 5.10 état ionisé) et moins bien dans une configuration neutre (tab. 5.10 état neutre).

Le désécrantage avec la fonction d'onde $4s$ de référence est donc plus intéressant, mais nous devons nous débarrasser de l'ondulation du pseudopotentiel due au premier nœud de l'orbitale $4s$. Pour cela, nous allons appliquer la méthode de construction du pseudopotentiel à l'orbitale $4s$ avec le rayon de coupure de l'orbitale $3s$. Comme ce rayon se situe avant le dernier nœud de l'orbitale $4s$, il faut conserver un nœud pour la fonction d'onde $4s$ pseudisée. Donc la fonction d'onde $4s$ pseudisée doit être le premier état excité du pseudopotentiel que nous cherchons. Nous allons détailler les modifications apportées à la construction de BHS, mais dans son principe ceci est applicable à toutes les constructions de pseudopotentiels à norme conservée.

Pour la méthode de BHS, la première étape § 1.6.1 a déjà été effectuée. Pour la deuxième étape § 1.6.2, le coefficient c_l est calculé de manière à ce que $\phi^{ps}_{1,l}$ ne soit pas l'état de plus basse énergie, mais le premier état excité. Il vérifie toujours $\varepsilon^{ps}_l = \varepsilon_{4s}$. Les troisième § 1.6.3 et quatrième étape § 1.6.4 ne subissent aucune modification. Cependant pour la quatrième étape des pré-

TAB. 5.10 – Erreurs sur les valeurs propres obtenues avec les différents pseudopotentiels par rapport au calcul atomique de référence. De nombreuses autres configurations atomiques ont été calculées, nous en présentons seulement deux, représentatives des écarts observés. La première ligne représente l'erreur absolue en meV ; la deuxième ligne entre parenthèses donne le pourcentage. En première colonne, le pseudopotentiel est désécranté avec l'orbitale $4s$ état excité, en deuxième colonne, le pseudopotentiel est désécranté avec l'orbitale $4s$ de référence et en troisième colonne le potentiel est généré avec la configuration $[\mathrm{Ar}]3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$.

	état neutre				état ionisé		
	$4s$ excité	$4s$ exacte	$3d^4\ 4s^0$		$4s$ excité	$4s$ exacte	$3d^4\ 4s^0$
$3s^2$	8	-33	-20	$3s^2$	48	-7	7
	(-0.01)	(0.05)	(0.03)		(-0.06)	(0.01)	(-0.01)
$3p^6$	8	-30	-14	$3p^6$	45	-7	10
	(-0.02)	(0.07)	(0.04)		(-0.08)	(0.01)	(-0.02)
$3d^2$	7	-23	-32	$3d^2$	47	4	-6
	(-0.12)	(0.40)	(0.57)		(-0.24)	(-0.02)	(0.03)
$4s^1$	28	14	16	$4s^0$	65	41	47
	(-0.52)	(-0.25)	(-0.30)		(-0.38)	(-0.24)	(-0.28)
$4p^1$	9	-1	0	$4p^0$	37	18	23
	(-0.42)	(0.05)	(0.00)		(-0.30)	(-0.15)	(-0.19)
$5s^0$	4	2	2	$5s^0$	24	15	17
	(-1.18)	(-0.44)	(-0.44)		(-0.36)	(-0.22)	(-0.25)

cautions doivent être prises, car l'équation (1.48) devient indéfinie au point où l'orbitale $4s$ s'annule. En pratique numériquement, nous ne sommes jamais exactement sur le zéro de l'orbitale, cependant si un point du maillage est très proche du zéro, il peut arriver que l'équation (1.48) devienne imprécise numériquement (rapport de 2 nombres très petits). Nous n'avons jamais rencontré ce problème dans les pseudopotentiels que nous avons générés, excepté dans le cas où nous avons pris une grille très fine, et seul un point déviait légèrement de la courbe.

Nous avons donc généré une orbitale $4s$ pseudisée ϕ_{4s}^{ps} et le pseudopotentiel v_{4s}^{ps}, tel que ϕ_{4s}^{ps} soit le premier état excité de v_{4s}^{ps}. La fonction ainsi obtenue est exacte au-delà de $r_c^{3s} = r_c^{4s}$ et sans nœud en deçà. Nous appellerons le désécrantage obtenu à partir de cette fonction, désécrantage

lissé.

Nous avons fait les mêmes tests de transférabilité sur ce nouveau pseudopotentiel à désécrantage lissé que précédemment. Les résultats des tests de transférabilité montrent que ce pseudopotentiel se comporte comme le pseudopotentiel désécranté avec la fonction d'onde exacte, comme nous pouvions nous y attendre, puisque le comportement des deux pseudopotentiels est identique au-delà de $r_c^{3s} = r_c^{4s}$.

TAB. 5.11 – Erreurs absolues en meV obtenues avec le pseudopotentiels à désécrantage lissé pour différentes configurations atomiques.

configuration	état fondamental $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	état neutre $3s^2 3p^6 3d^2 4s^1 4p^1$	état ionisé $3s^2 3p^6 3d^2 4s^0$
$3s$	-0.0368	-0.0302	-0.0051
$3p$	-0.0358	-0.0292	-0.0061
$3d$	-0.0299	-0.0239	0.0022
$4s$	0.0095	0.0143	0.0426
$4p$	-0.0038	-0.0008	0.0189
$5s$	-0.0016	0.0015	0.0149

Nous présentons tab. 5.11 les résultats de transférabilité pour une configuration ionique et une configuration neutre. L'avantage de ce pseudopotentiel est qu'il ne présente pas d'ondulation due au premier nœud de la $4s$ (cf. fig.5.13). Sa représentation nécessite moins d'ondes planes dans le calcul du solide, sans aucune perte de précision sur le pseudopotentiel.

En conclusion, nous avons donc montré qu'il était possible de créer un pseudopotentiel compatible avec un état excité, et que nous réussissons à inverser l'équation de Schrödinger même si la fonction d'onde de référence présente un nœud. Nous trouvons que la manière la plus précise de désécranter sans introduire de variations rapides dans le potentiel est d'utiliser un désécrantage lissé. Ce problème de désécrantage se rencontre à chaque fois que plusieurs orbitales de même moment angulaire sont occupées et a conduit certains auteurs à utiliser des configuration très ionisées pour la génération du pseudopotentiel (Cd^{20+}[127], Zn^{20+} Cd^{20+} et Ga^{21+}[128]).

Nous allons maintenant construire un second projecteur propre à l'orbitale $4s$.

5.3.2 Pseudopotentiel à projecteurs multiples

On appelle pseudopotentiel à projecteurs multiples, ou multiprojecteur, un pseudopotentiel qui prend en compte plus d'une orbitale par moment angulaire. Nous avons vu au paragraphe précédent que nous pouvions générer un pseudopotentiel à norme conservée sur l'orbitale $4s$ qui soit cohérent en terme de rayon de coupure avec le pseudopotentiel généré sur la $3s$. Il peut donc être intéressant de prendre en compte ce pseudopotentiel grâce au potentiel séparable (cf. § 1.8). Ceci permettra d'ajuster le pseudopotentiel pour les couches $n = 3$ et $n = 4$ et de désécranter le pseudopotentiel de manière cohérente. La transférabilité du pseudopotentiel aura alors un comportement identique pour les deux couches.

D'autre part pour générer un pseudopotentiel corrigé de l'auto-interaction électronique (SIC) (cf. chapitre § 6) la création d'un pseudopotentiel à projecteurs multiples est fondamentale puisque chaque orbitale ressent son propre potentiel SIC. Il est donc impossible dans ce cas de considérer le potentiel généré sur la $3s$ comme une bonne approximation du potentiel ressenti par la $4s$.

Théorie

A notre connaissance il existe deux tentatives pour créer des pseudopotentiels à projecteurs multiples à conservation de norme [36, 37]. Mais à cause du problème de l'hermiticité du pseudopotentiel séparable, l'article [36] préfère réaliser la moyenne des pseudopotentiels, ce qui induit une approximation. De même, l'article [37] préfère réintroduire une augmentation de charge dans l'esprit des pseudopotentiels ultra-doux [31], pour obtenir un pseudopotentiel hermitien, ce qui rend moins intéressant l'utilisation du pseudopotentiel, car il cumule les inconvénients des pseudopotentiels ultra-doux et des pseudopotentiels à conservation de norme.

Nous allons maintenant détailler pourquoi le formalisme présenté au § 1.8 appliqué aux pseudopotentiels donne un opérateur non-hermitien.

Les pseudopotentiels $3s$ et $4s$ sont générés indépendamment, et sont arbitraires dans la région de cœur, ils n'ont donc aucune raison de donner un opérateur hermitien.

Soit v_{loc} le potentiel que nous avons choisi comme potentiel local, le potentiel séparable s'écrit alors

$$\delta v_{sep} = \sum_{i,j} |(v_i^{ps} - v_{loc})\phi_i^{ps}\rangle B_{ij}^{-1} \langle (v_j^{ps} - v_{loc})\phi_j^{ps}| \tag{5.5}$$

où i et j sont des indices parcourant le moment angulaire et le nombre de projecteur par moment angulaire, et $B_{ij} = \langle \phi_i^{ps} | (v_j^{ps} - v_{loc})\phi_j^{ps}\rangle$. Alors, dans le sous-espace vectoriel engendré par les ϕ_i^{ps}, δv_{sep} est un opérateur hermitien si :

$$\langle \phi_i^{ps} | \delta v_{sep} \phi_j^{ps}\rangle^* - \langle \phi_j^{ps} | \delta v_{sep} \phi_i^{ps}\rangle = B_{ji} - B_{ij}^* = 0 \tag{5.6}$$

δv_{sep} est nul dans le reste de l'espace vectoriel, donc hermitien. Comme les ϕ_i^{ps} sont solutions de l'équation de Schrödinger (1.42) :

$$\left[-\frac{\nabla}{2} + v_i^{ps}(r) \right] \psi_i^{ps}(r) = \varepsilon_i^{ps} \psi_i^{ps}(r) \tag{5.7}$$

alors

$$B_{ij}^* - B_{ji} = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \psi_j^{ps} | \psi_i^{ps}\rangle \tag{5.8}$$

Le pseudopotentiel séparable est hermitien si et seulement si les fonctions d'onde sont orthonormales. Le pseudopotentiel séparable traditionnel de Kleinman-Bylander (cf. § 1.8.1) n'avait pas de problème d'hermiticité : puisque chacune des fonctions d'onde possède un moment angulaire différent, elles sont orthogonales entre elles. Mais dans notre cas, pour le moment angulaire $l = s$ nous avons deux projecteurs et l'équation (5.8) ne s'annule pas pour $i = 3s$ et $j = 4s$.

Il convient de noter que le pseudopotentiel séparable peut aussi se mettre sous une autre forme développée par Vanderbilt [31], exactement équivalente à la forme de Blöchl :

$$\text{Soit} \quad \beta_i = \textstyle\sum_j B_{ij}^{-1} (v_i^{ps} - v_{loc})\phi_i^{ps} \tag{5.9}$$

$$\text{alors} \qquad \delta v_{sep} = \textstyle\sum_{ij} |\beta_i\rangle B_{ij} \langle \beta_j| \tag{5.10}$$

Pour retrouver la forme de Blöchl il suffit de développer les β_i :

$$\delta v_{sep} = \sum_{ijkm} B_{ij} B_{mi}^{-1} |(v_m^{ps} - v_{loc})\phi_m^{ps}\rangle B_{kj}^{-1} \langle (v_k^{ps} - v_{loc})\phi_k^{ps}| \tag{5.11}$$

$$\delta v_{sep} = \sum_{mkj} \delta_{mj} B_{kj}^{-1} |(v_m^{ps} - v_{loc})\phi_m^{ps}\rangle \langle (v_k^{ps} - v_{loc})\phi_k^{ps}| \tag{5.12}$$

$$\delta v_{sep} = \sum_{kj} |(v_j^{ps} - v_{loc})\phi_j^{ps}\rangle B_{kj}^{-1} \langle (v_k^{ps} - v_{loc})\phi_k^{ps}| \tag{5.13}$$

Développement

Pour obtenir un pseudopotentiel séparable hermitien par la méthode BHS, nous allons orthogonaliser les 2 fonctions d'onde pseudisées $3s$ et $4s$, en nous servant du fait qu'elles sont arbitraires en deçà du rayon de coupure et qu'au-delà elles sont égales aux fonctions d'onde exactes qui sont déjà orthonormales.

Pour la méthode de BHS, il y a un paramètre qui sert à définir la fonction d'onde en deçà du rayon de coupure, c'est le paramètre λ de la fonction $f(x) = exp(x^{\lambda})$ (cf. § 1.6.2). La méthode BHS choisit arbitrairement de fixer λ à 3.5. Nous allons nous affranchir de cette contrainte et calculer λ pour l'orbitale $4s$ pseudisée de manière à imposer la condition $\langle \phi_{4s}^{ps} | \phi_{3s}^{ps} \rangle = 0$ [1].

Nous avons donc développé une méthode générale qui permet de générer un pseudopotentiel à norme conservée ajusté sur deux énergies différentes par moment angulaire, une correspondant au niveau $3s$ et l'autre au niveau $4s$, sans problème d'hermiticité [2].

Implantation et résultats dans le titane atomique et solide

La méthode a été implantée dans FHIPP. Une très faible modification de λ de 3.5 à 3.50811, permet d'obtenir des orbitales orthonormales. La modification est très faible, car les orbitales sont déjà quasiment orthonormales. Sur la figure 5.14, nous pouvons constater que le potentiel $4s$ en trait plein noir est assez différent du potentiel $3s$ en trait mixte bleu. La fonction d'onde $4s$ issue du Hamiltonien avec multiprojecteur et celle issue du Hamiltonien avec le pseudopotentiel à désécrantage lissé sont assez semblables (fig. 5.15), la discontinuité dans la courbe n'est pas significative, car elle vient du zéro de l'orbitale (pourcentage d'un nombre qui se rapproche de zéro).

Dans le solide, nous avons choisi pour tous les pseudopotentiels présentés, la partie locale comme étant égale au pseudopotentiel issu de la $3s$.

Les résultats dans le solide montrent que le pseudopotentiel à projecteurs multiples donne des résultats très proches des pseudopotentiels du paragraphe précédent aussi bien pour les paramètres de maille que pour

[1] Ceci n'est possible que si nous autorisons l'orbitale supplémentaire à avoir 1 nœud, car on ne peut orthogonaliser 2 fonctions qui ne changent pas de signe. Cette précision est inutile dans le cas de la méthode de BHS, car le choix des rayons de coupure nous oblige à tenir compte du nœud, mais pour des méthodes qui permettent de prendre un plus grand rayon de coupure, comme la méthode de Troullier-Martins, il est possible que le rayon de coupure choisi soit au-delà du dernier nœud de l'orbitale supplémentaire. Dans ce cas, on supprime le nœud de l'orbitale supplémentaire et il n'est plus possible de l'orthogonaliser.

[2] Avec la méthode BHS nous pouvons même aller jusqu'à trois orbitales prises en compte, si nous considérons le rayon de coupure de la troisième orbitale comme un paramètre, choisi de manière à imposer l'orthogonalité.

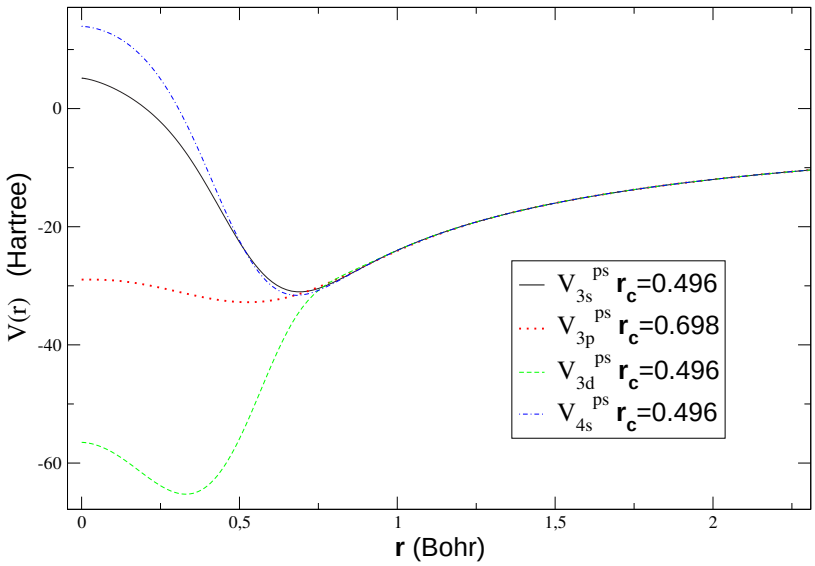


FIG. 5.14 – Pseudopotentiel à projecteurs multiples du titane généré en configuration [Ar]$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ sur deux références ($3s$ et $4s$) pour le moment angulaire s. Les rayons de coupure sont en Bohr.

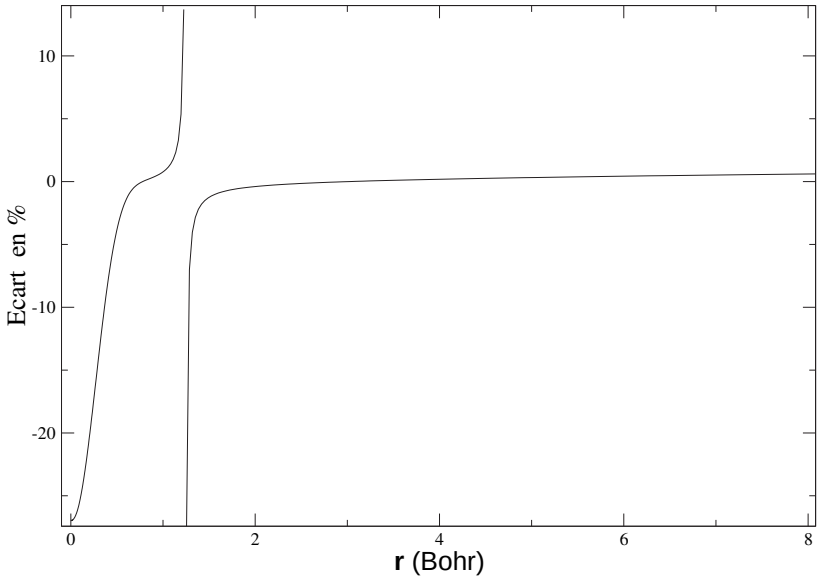


FIG. 5.15 – Différence entre la fonction d'onde $4s$ issue du Hamiltonien à projecteurs multiples et celle issue du Hamiltonien avec le pseudopotentiel à désécrantage lissé.

la structure de bandes et la stabilité relative des phases (cf. tab. 5.12 et fig. 5.16). L'écart entre structures de bandes est un déplacement rigide un peu différent pour chaque groupe de bandes. Si nous considérons que le multiprojecteur est le calcul de référence, nous constatons que les écarts sur la structure de bandes sont du même ordre de grandeur que les écarts de transférabilité. Nous retrouvons aussi le fait que le pseudopotentiel à désécrantage lissé est le plus précis. Nous avons ainsi vérifié que les pseudopotentiels à un seul projecteur par moment angulaire, décrits au § 5.3.1, pour lesquels nous avons obtenu les résultats standards (§ 5.1.2 et § 5.1.3, et tab. 5.6) sont des pseudopotentiels très précis et bien transférables au solide. Ils peuvent nous servir comme calcul de référence.

TAB. 5.12 – Paramètres de maille, stabilité des phases et écart sur la structure de bandes (cf. texte) entre un pseudopotentiel habituel et le pseudopotentiel à projecteurs multiples. Le pseudopotentiel de l'oxygène est le pseudopotentiel BHS standard ($r_c^s = 0.515$ et $r_c^p = 0.319$ partie locale s). En première colonne, le pseudopotentiel généré sur la configuration [Ar]$3p^6 3d^4 4s^0$, en deuxième colonne le pseudopotentiel généré sur la configuration [Ar]$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ à désécrantage lissé et en dernière colonne le multiprojecteur. Pour les trois dernières lignes, la référence d'énergie est donnée par le multiprojecteur. Chaque structure de bandes est référencée au niveau de Fermi théorique du calcul.

Potentiel		$3d^4\ 4s^0$	$3d^2\ 4s^2$	multiprojecteur
Ti α	a (Bohr)	5.400	5.407	5.409
	c (Bohr)	8.562	8.571	8.576
	$3s$ (meV)	40	-4	0
	$3p$ (meV)	60	-4	0
	valence (meV)	90	40	0
TiO_2 rutile	a (Bohr)	8.581		8.586
	c (Bohr)	5.509		5.512
	u	0.3038		0.3038
TiO_2 anatase	a (Bohr)	7.066		7.066
	c (Bohr)	17.790		17.821
	u	0.2086		0.2084
	$E_{ana} - E_{rut}$ (meV)	-58.5		-61.0

En ce qui concerne le temps de calcul, on pourrait penser que l'ajout d'un projecteur allonge le temps de calcul, mais il n'en est rien, (1600 s contre 2200 s sur la machine vectorielle NEC SX6 du CCRT). En effet, le calcul avec multiprojecteur converge plus rapidement que le calcul avec un pseudopotentiel standard (7 itérations au lieu de 10). Ceci peut s'expliquer par le fait que PWSCF prend, comme densité initiale, une densité formée par la superposition des fonctions d'onde atomiques du pseudopotentiel. Le fait de prendre en compte une orbitale supplémentaire dans le pseudopotentiel permet donc d'améliorer le point de départ dans notre cas. Plus de tests sont nécessaires pour confirmer que cet effet est général.

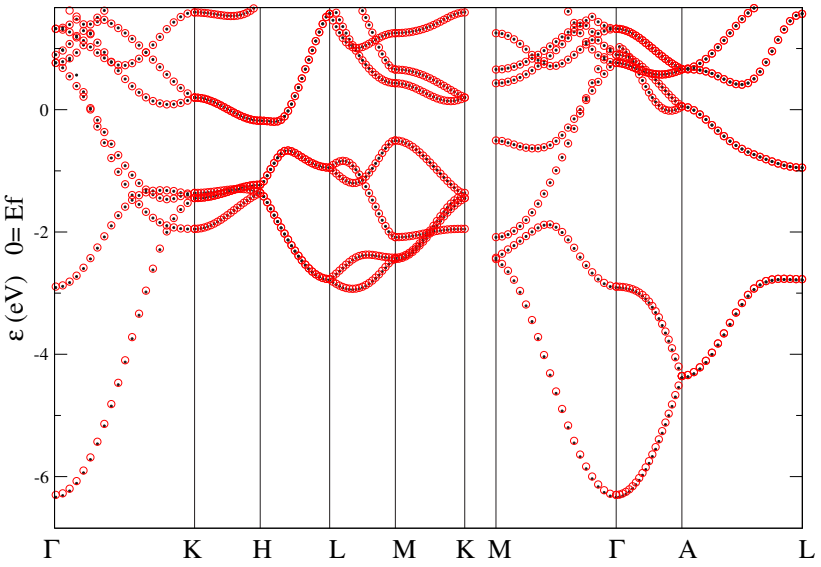


FIG. 5.16 – Comparaison de la structure de bandes de Ti α obtenue avec le pseudopotentiel désécranté avec l'orbitale pseudisée (points noirs) et le multiprojecteur (en rouge cercle ouvert). Seule la gamme d'énergie correspondant à la valence est montrée. Le calcul est effectué au paramètre d'équilibre de chaque pseudopotentiel, la référence énergie est le niveau de Fermi théorique.

Application au cuivre

Pour montrer que notre méthode à projecteurs multiples peut s'appliquer facilement à tous les éléments correspondant au remplissage de la couche $3d$, nous avons généré un pseudopotentiel à projecteurs multiples pour le cuivre (configuration [Ar]$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$). Pour faire le même type de comparaison que pour Ti, nous avons aussi généré un pseudopotentiel standard à désécrantage lissé sur la configuration Cu^+, [Ar]$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$.

TAB. 5.13 – Paramètre de maille du cuivre et déplacement "rigide" de la structure de bandes entre un pseudopotentiel habituel et le pseudopotentiel multiprojecteur. En première colonne, le pseudopotentiel généré sur la configuration [Ar]$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$, en deuxième colonne le pseudopotentiel à projecteurs multiples généré sur la configuration [Ar]$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

	$3d^{10}\ 4s^0$	multiprojecteur
a (Bohr)	6.647	6.647
$3s$ (meV)	-3	0
$3p$ (meV)	-1	0
valence (meV)	-7	0

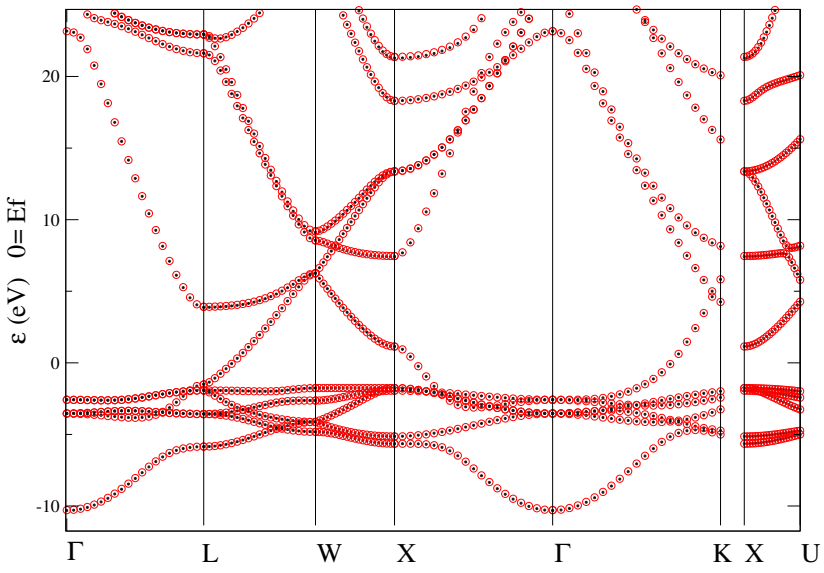


FIG. 5.17 – Comparaison de la structure de bandes du cuivre obtenue avec un pseudopotentiel standard (en noir cercle plein) et un multiprojecteur (en rouge cercle ouvert). Seule la gamme d'énergie correspondant à la valence est montrée. Le calcul est effectué au paramètre d'équilibre de chaque pseudopotentiel, la référence énergie est le niveau de Fermi théorique.

Pour les 2 pseudopotentiels nous avons pris les mêmes rayons de coupure : $r_c^s = r_c^p = 0.37$ $r_c^d = 0.24$ Bohr. Ces rayons sont extrêmement faibles, conduisant à des pseudopotentiels très profonds.

Le paramètre d'orthogonalisation λ est modifié significativement, de 3.5 à 2.475. Excepté ce fait, toutes les conclusions qui s'appliquent à Ti sont renforcés pour Cu : nous ne trouvons quasiment pas de différence (cf. tab. 5.13 et fig. 5.17). En particulier le temps de calcul pour le multiprojecteur est plus faible que pour un pseudopotentiel standard, grâce à un nombre plus faible d'itérations nécessaires pour atteindre l'auto-cohérence.

5.3.3 Conclusion

L'étude du désécrantage m'a permis de valider le choix du désécrantage fait dans FHIPP, et j'ai apporté une amélioration à ce choix en introduisant un désécrantage lissé. Par mon étude sur les pseudopotentiels à projecteurs multiples nous avons montré que les pseudopotentiels monoprojecteurs que nous avons générés décrivent avec précision l'orbitale $4s$ même s'ils sont générés sur l'orbitale $3s$. Un pseudopotentiel à projecteurs multiples n'est donc pas nécessaire. Ceci s'explique par les très petits rayons de coupure choisis pour les pseudopotentiels monoprojecteurs qui nécessitent l'utilisation d'un grand nombre d'ondes planes (E_{cutoff} =350 Ry pour Ti et 1500 Ry pour Cu). Il sera donc intéressant de profiter de la plus grande précision des pseudopotentiels à projecteurs multiples pour augmenter les rayons de coupure et ainsi avoir des pseudopotentiels plus doux, dans le même esprit que les potentiels ultra-doux [31]. Les méthodes que j'ai développées s'appliquent à tous les métaux de transition et je pense que ces conclusions peuvent s'appliquer à tous les éléments.

Nous avons maintenant validé notre méthode de construction d'un pseudopotentiel à projecteurs multiples. Nous allons pouvoir l'utiliser dans le chapitre 6 pour créer un pseudopotentiel corrigé de l'auto-interaction électronique pour les électrons de semi-cœur.

Chapitre 6

Correction de l'auto-interaction électronique

Nous avons vu que la modélisation du titane par les calculs *ab initio* en DFT présentait certains problèmes : paramètres de maille trop faibles, modules de rigidité trop grands et surtout inversion de la stabilité des phases α et ω. La nécessité de prendre en compte les électrons de semi-cœur dans le calcul (chapitre 5.2) pourrait expliquer une certaine imprécision sur les pseudopotentiels, mais nous avons montré au chapitre 5.3 que les pseudopotentiels que nous avons développés sont très précis.

On trouve dans la littérature un problème identique d'inversion de stabilité de phases en DFT-LDA, pour l'étain [129]. Les auteurs montrent que l'erreur de la DFT-LDA vient principalement des électrons de semi-cœur $4d$ qui sont trop hauts en énergie [129]. La raison de cette erreur est attribuée à l'auto-interaction électronique (SIC), importante pour un état aussi localisé. Une correction ad-hoc et empirique de cette auto-interaction est ajustée pour retrouver le bon ordre des phases.

Nous allons donc utiliser la SIC pour le titane, afin de mieux traiter les électrons de semi-cœur.

Les états de semi-cœur ayant un caractère atomique dans le solide (§ 5.2.1), nous allons traiter la SIC dans une approximation atomique dans le même esprit que la référence [130], non pas par une correction ad-hoc, mais en établissant clairement nos fondements théoriques.

6.1 Présentation et discussion

6.1.1 Approximation de la LDA et erreur due à l'auto-interaction électronique

Bien que la DFT-LDA soit une approximation très utile pour le calcul dans le solide et donne souvent de bons résultats, on sait qu'elle induit des

erreurs systématiques. Une de ces erreurs est la sous-estimation des largeurs des bandes interdites dans les isolants et les semi-conducteurs. Cette sous-estimation est souvent attribuée, au moins partiellement, à l'énergie d'auto-interaction électronique résiduelle qui tend à repousser les niveaux électroniques de valence à plus haute énergie. La LDA induit également des erreurs systématiques pour les éléments de transition. Par exemple, dans certains monoxydes de métaux de transition, la bande d est prédite plus haute en énergie que la bande p de l'oxygène, ce qui change la nature de la bande interdite. Ces erreurs ont été attribuées au fait que les électrons de la bande d sont des électrons localisés, qui présentent donc une auto-interaction électronique importante [131, 132]. Pour ces oxydes, les propriétés magnétiques sont aussi généralement mal décrites. Dans le cas des atomes, certains ions négatifs (H^-, O^-, F^-) sont prédits instables par la DFT-LSDA. Ceci est dû principalement au comportement à longue portée du potentiel ressenti par un électron. En effet pour un ion de charge Z, le potentiel LSDA ce comporte en $\frac{-Z}{r}$ au lieu de $\frac{-(Z+1)}{r}$, qui est la limite électrostatique correcte, puisque l'électron ne doit pas ressentir sa propre charge.

La prise en compte d'une correction pour l'auto-interaction électronique (SIC) a permis dans de nombreux cas de résoudre ces problèmes.

6.1.2 Intérêt de la SIC pour le titane

Pour le titane nous avons vu au chapitre 5.2 que la localisation des électrons de semi-cœur du titane joue un rôle important dans ses propriétés d'équilibre, notamment sur la stabilité de la phase α par rapport à la phase ω. Or cette stabilité est mal prédite en LDA (cf. chapitre 2). Nous nous sommes donc intéressés à la correction SIC pour les états de semi-cœur du titane, car ces électrons sont encore plus localisés que les électrons de la couche $3d$ et donc mal décrits en LDA.

6.1.3 Correction de l'erreur SIC

Les premiers à avoir développé et appliqué cette méthode sont Perdew et Zunger en 1981 [6].

Dans l'approche de Kohn et Sham, on remplace l'interaction mutuelle des électrons par la somme d'un terme de Hartree et d'un terme d'échange et corrélation. Le terme de Hartree est alors égal à :

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \tag{6.1}$$

Comme ρ est la somme des densités de toutes les orbitales, on voit bien qu'une orbitale va interagir avec elle-même par le terme de Hartree. Cette énergie n'a pas de signification physique, elle est introduite pour faciliter

la résolution de l'équation en offrant une dépendance en ρ facile à traiter. Cette énergie est exactement compensée dans le terme exact d'échange. Dans la théorie de Hartree-Fock, la corrélation est négligée, mais on inclut l'échange de façon exacte. En DFT, nous sommes obligés d'approximer le terme d'échange et le terme de corrélation. Au cours de cette approximation, la compensation exacte entre les deux termes est perdue.

Comme une orbitale ψ_i, de densité $\rho_i = |\psi_i|^2$, ne doit pas interagir avec elle-même, on devrait donc avoir :

$$E_{Hartree}[\rho_i] + E_{xc}[\rho_i] = 0 \tag{6.2}$$

Si maintenant on fait une approximation E_{xc}^{approx} on a :

$$\delta_i = E_{Hartree}[\rho_i] + E_{xc}^{approx}[\rho_i] \neq 0 \tag{6.3}$$

Cette énergie d'auto-interaction d'un électron avec lui-même peut être corrigée en définissant une correction :

$$E_{xc}^{SIC} = E_{xc}^{approx} - \sum_i \delta_i, \tag{6.4}$$

ce qui permet d'imposer la relation (6.2). Cette correction est appelée correction SIC (Self-Interaction Correction). Elle permet de définir une fonctionnelle de l'énergie corrigée de l'auto-interaction électronique :

$$\begin{aligned} E^{SIC}[\{\phi_i\}] = T_s[\{\phi_i\}] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}^{approx}[\rho] \\ - \textstyle\sum_i (E_{Hartree}[\rho_i] + E_{xc}^{approx}[\rho_i]) \end{aligned} \tag{6.5}$$

Il faut maintenant dériver les équations mono-électroniques comme pour les équations de Kohn et Sham (cf. § 1.1.2). Cependant la fonctionnelle que nous venons de définir n'est pas invariante par transformation unitaire, ce qui rend les équations complexes. Nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe suivant § 6.1.4. Le terme supplémentaire dans la nouvelle fonctionnelle définit un terme supplémentaire dans le potentiel effectif que nous appellerons potentiel SIC :

$$v_i^{SIC} = \frac{\delta\, \delta_i}{\delta \rho_i} = v_{Hartree}[\rho_i] + v_{xc}[\rho_i] \tag{6.6}$$

6.1.4 Problématique du solide

Contrairement à la DFT traditionnelle, la SIC impose un potentiel différent à chaque orbitale : v_i^{SIC}. Ceci est dû au fait que la fonctionnelle que nous venons de définir n'est pas invariante par transformation unitaire, car elle dépend explicitement de ρ_i, et on ne peut pas recombiner les différents termes comme nous l'avons fait pour la densité ρ car E_{xc} n'est pas une fonction linéaire de ρ.

Nous ne pouvons donc pas simplifier le système comme nous l'avons fait pour les équations de Kohn et Sham : le système ne peut pas se mettre sous la forme d'un problème aux valeurs propres et si on cherche tout de même les vecteurs propres du Hamiltonien, ce ne seront pas des solutions du problème.

Là est le désavantage majeur de la SIC, car trouver les vecteurs propres et les valeurs propres est un problème simple bien connu des physiciens et surtout, ce sont les vecteurs propres et valeurs propres du système qui possèdent un contenu physique. C'est pourquoi la SIC a suscité de nombreuses réticences, et a été de nombreuses fois considérée comme étant un problème mal défini, tant dans son application pratique que dans son fondement même [133–135].

Cependant Svane [136] a démontré sans ambiguïté que les équations obtenues par la fonctionnelle (6.5) donnent bien une solution qui peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité :

$$E^{SIC}[\rho] = min_{\{\phi_i\}} E^{SIC}[\{\phi_i\}] \tag{6.7}$$

où le minimum est recherché parmi tous les ensembles de fonctions $\{\phi_i\}$ tels que $\sum_i |\phi_i|^2 = \rho$.

Pour retrouver l'interprétation habituelle des valeurs propres et vecteurs propres, on a introduit [137, 138] le concept d'orbitale localisée (celles qui sont solutions du problème et minimisent l'énergie) et d'orbitales canoniques (les vecteurs propres). Les unes sont reliées aux autres par une transformation unitaire. L'équation aux valeurs propres s'écrit alors

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + v_{Hartree}[\rho] + v_{xc}[\rho] + \sum_{i}^{occ} |v_i^{SIC}\phi_i\rangle\langle\phi_i|\right)|\psi_j\rangle = \varepsilon_j|\psi_j\rangle \tag{6.8}$$

$$\phi_i = \sum_j U_{ij}\psi_j \tag{6.9}$$

Les ϕ_i sont les orbitales localisées et les ψ_j les orbitales canoniques. Elles sont reliées par une transformation unitaire U, qui est la matrice qui diagonalise (λ) au minimum de la fonctionnelle (cf. § 1.1.2).

Pour résoudre le problème on utilise alors une double minimisation : d'abord la minimisation habituelle sous forme de problème aux valeurs propres. Ensuite, à partir des vecteurs propres, on cherche la transformation unitaire qui minimise l'énergie pour obtenir les orbitales localisées. Bien sûr, chaque changement des orbitales localisées redéfinit le Hamiltonien et donc les vecteurs propres. On doit donc procéder ainsi jusqu'à atteindre l'auto-cohérence.

Le problème de cette double représentation (avec les orbitales localisées et les orbitales canoniques) est crucial pour pouvoir appliquer la SIC dans le solide. En effet dans ce cas, les orbitales canoniques sont les orbitales de

Bloch, qui sont complètement délocalisées dans tout le solide. A la limite où le solide est infini, une orbitale de Bloch est étendue sur tout le solide, et sa densité en chaque point de l'espace tend vers zéro. Leur correction SIC δ_i est donc nulle. Il est donc très important de prendre en compte correctement le fait que les orbitales localisées et les orbitales canoniques peuvent être très différente, et dans le solide il est impossible de considérer les orbitales canoniques comme une bonne approximation des orbitales localisées (à l'inverse de ce qui se passe dans l'atome).

A l'inverse dans l'atome, les orbitales canoniques sont déjà bien localisées. Aussi la différence entre les orbitales canoniques et localisées est très faible, et en pratique on peut négliger la double minimisation et revenir à un problème aux valeurs propres [6]. Les orbitales canoniques sont alors légèrement non-orthogonales (nous trouvons dans l'atome de titane $\langle\phi_i|\phi_j\rangle$ de l'ordre de 10^{-3}).

Comme les états de semi-cœur ont un caractère atomique marqué, nous voulons corriger la SIC dans le solide, dans une approximation atomique. C'est-à-dire que, dans le même esprit que l'approximation de cœur figé pour les pseudopotentiels, on suppose que l'orbitale localisée du solide reste proche de l'orbitale atomique. On peut alors calculer la correction de l'auto-interaction dans l'atome et transférer cette correction sans la recalculer dans le solide. Cette approche est très peu coûteuse en temps de calcul, contrairement à la SIC exacte, et a déjà donné de bons résultats [130, 139, 140]. Nous avons développé cette méthode par la création d'un pseudopotentiel corrigé SIC, pour pouvoir l'appliquer aux électrons de semi-cœur du titane dans la partie 6.

6.2 Correction dans l'atome

Nous devons d'abord calculer la SIC pour l'atome. Pour cela, comme expliqué au § 6.1.3 nous résolvons pour tous les électrons de l'atome l'équation :

$$(-\nabla^2 - \frac{Z}{r} + v_{Hartree}[\rho] + v_{xc}[\rho] - v_i^{SIC}[\rho_i])\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \tag{6.10}$$

avec

$$v_i^{SIC}[\rho_i] = v_{Hartree}[\rho_i] + v_{xc}[\rho_i] \tag{6.11}$$

$$\rho_i = |\psi_i|^2 \quad \text{et} \quad \rho = \sum_i |\psi_i|^2 \tag{6.12}$$

L'échange et corrélation intervenant dans le potentiel SIC est pris spin-polarisé, car nous corrigeons l'orbitale d'un électron (donc il n'est pas appareillé). Prendre l'échange et corrélation non spin-polarisé conduit à des

TAB. 6.1 – Comparaison des valeurs propres (en eV) de l'atome Ti en DFT-LDA et en DFT-SIC. Les valeurs propres expérimentales sont tirées de [141] et sont les énergies d'ionisation correspondant à un état final avec un trou (-6.82 $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^2 4s^1$, -9.92 $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^1 4s^2$).

	LDA	SIC	Expérience
$1s^2$	-4856.1361	-5007.9409	
$2s^2$	-535.4828	-563.0862	
$2s^6$	-443.9903	-478.1415	
$3s^2$	-62.2632	-70.5816	
$3p^6$	-38.7862	-46.6310	
$3d^2$	-4.4634	-10.5540	-9.92
$4s^2$	-4.6004	-6.8993	-6.82

résultats moins en accord avec l'expérience [130]. Comme expliqué au § 6.1, le fait de ne pas optimiser la transformation unitaire conduit à des orbitales légèrement non orthogonales. Nous avons vérifié que l'écart à l'orthogonalité est faible ($< \phi_{3s} | \phi_{4s} >= 2.10^{-3}$ pour l'atome de titane).

On constate que la correction SIC permet d'obtenir des valeurs beaucoup plus proches des valeurs expérimentales que la LDA simple (cf. tab. 6.1). Cet effet est bien connu, et vient du fait que le potentiel SIC se comporte en $\frac{-1}{r}$, qui est la limite électrostatique correcte.

Bien que l'effet sur les valeurs propres soit important (tab. 6.1), les orbitales sont peu modifiées par la SIC, sauf l'orbitale $3d$ (cf. fig. 6.1). Si nous regardons la localisation des orbitales, nous voyons un effet faible mais systématique : les électrons sont plus proches du noyau, donc plus localisés, sauf pour l'orbitale $4s$ qui est très étendue (jusqu'à 14 Bohr), et pour laquelle il serait donc pertinent d'utiliser la transformation unitaire.

Nous avons défini la position moyenne $< r >$ et l'écart type σ_r de chaque orbitale i par :

$$< r > = \int r \rho_i(r) 4\pi r^2 dr \tag{6.13}$$

$$\sigma_r = \sqrt{\int r^2 \rho_i(r) 4\pi r^2 dr - < r >^2} \tag{6.14}$$

Nous reportons les résultats pour $< r >$ et σ_r dans tab. 6.2 pour la LDA et la SIC. Seul l'orbitale $3d$ change de manière significative. Par ailleurs la densité des électrons de semi-cœur $3s$ et $3p$ n'est quasiment pas modifiée par la SIC : même si leur énergie est incorrecte en LDA, leur densité est bien décrite.

La correction SIC fait baisser l'énergie totale de l'atome de -23.1316 Ry, dont seulement -1.5698 viennent de la contribution des électrons de valence. Ce sont donc les électrons de cœur les plus localisés qui contribuent le plus à la correction, comme nous nous y attendions.

La SIC influence beaucoup l'énergétique du système, mais modifie peu la densité électronique du système. Nous allons voir si cette modification est suffisante pour influencer les résultats des calculs dans le solide.

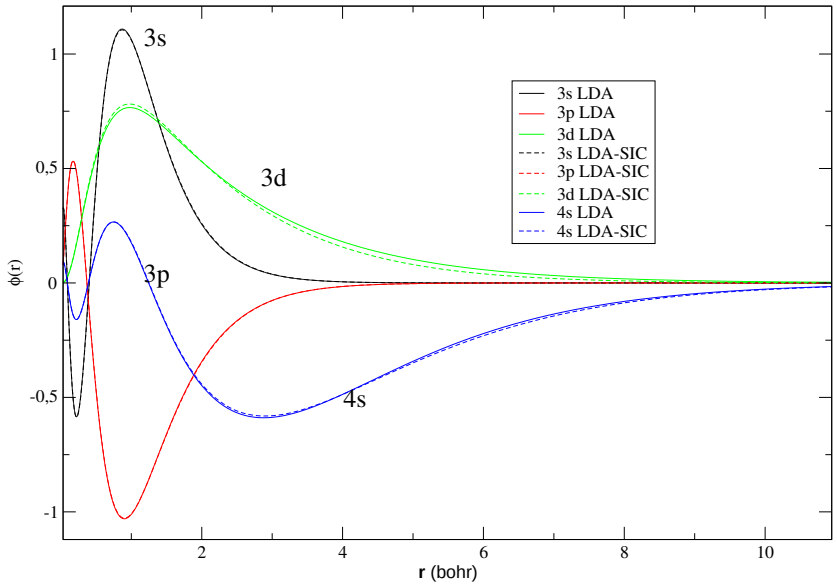


FIG. 6.1 – Orbitales de semi-cœur et de valence de Ti en LDA (traits pleins) et SIC (pointillés et tirets).

6.3 Approximation atomique pour le solide

6.3.1 Pseudopotentiel corrigé SIC

Pour introduire la correction SIC dans le solide, dans une approximation atomique, nous allons développer des pseudopotentiels, dans le même esprit que Vogel [130], mais étendus au cas d'un élément de transition pour la première fois. C'est pourquoi notre démarche s'éloigne de Vogel sur de nombreux points, que nous allons maintenant expliquer.

Pour construire le pseudopotentiel on remplace v_{eff} par :

$$v_i^{eff}(r) = v_{eff}^{LDA}(r) - v_i^{SIC}[\rho_i] \quad (6.15)$$

$$v_{eff}^{LDA}(r) = -\frac{Z}{r} + v_{Hartree}(r,\rho) + v_{xc}(r,\rho) \quad (6.16)$$

TAB. 6.2 – Comparaison du rayon moyen et de son écart pour les orbitales de Ti en DFT-LDA et en DFT-SIC.

	LDA		SIC		Différence	
(Bohr)	$< r >$	σ_r	$< r >$	σ_r	$< r >$	σ_r
$1s^2$	0.0697	0.0409	0.0695	0.0408	-0.3%	-0.5%
$2s^2$	0.3259	0.1393	0.3267	0.1394	-0.05%	+0.06%
$2s^6$	0.2904	0.1405	0.2893	0.1397	-0.4%	-0.6%
$3s^2$	1.0091	0.3976	1.0120	0.4000	-0.3%	+0.6%
$3p^6$	1.0879	0.4623	1.0901	0.4647	-0.2%	+0.4%
$3d^2$	1.6121	0.9693	1.5372	0.8749	-4.6%	-9.7%
$4s^2$	3.4834	1.3674	3.5291	1.4015	+1.3%	+2.5%

Nous appliquons alors toutes les étapes de construction de la méthode BHS (§ 1.6) sur ce potentiel et sur les orbitales issues du calcul SIC avec tous les électrons du paragraphe précédent. Nous devrions ensuite soustraire le potentiel SIC pour chaque orbitale de valence i ($v_i^{SIC}[\rho_i^{ps}]$) du pseudopotentiel total et réévaluer le potentiel SIC dans le solide, puisque cette quantité dépend des orbitales de valence. Nous ignorons cet étape. En faisant cela, nous supposons donc que les orbitales localisées du solide sont proches des orbitales localisées de l'atome (que nous avons prises égales aux orbitales canoniques dans le cas de l'atome § 6.1).

Nous avons vu (§ 5.1), que nous perdons très peu de charge en projetant les fonctions d'onde du solide sur les orbitales atomiques. Comme les orbitales atomiques sont déjà bien localisées, nous pouvons penser que cette approximation est bonne, même si elle n'est pas la solution optimale, au sens où il existe sûrement une transformation unitaire qui localise encore plus les électrons.

Cette méthode pour construire le pseudopotentiel est très différente de celle de [130], qui définit le pseudopotentiel SIC comme :

$$v_i^{ps}(r) = v_{LDA}^{ps}(r) - v_i^{SIC}[\rho_i^{ps}] \tag{6.17}$$

où $v_{LDA}^{ps}(r)$ est un pseudopotentiel standard de la littérature, et ρ_i^{ps} est la densité de l'orbitale pseudisée i.

Avec notre méthode nous bénéficions de toute la précision des pseudopotentiels BHS, pour prendre en compte la correction SIC.

Comme nous voulons corriger les électrons de semi-cœur du titane, nous avons deux orbitales à prendre en compte pour le moment angulaire s, en contraste avec [130]. Il est donc indispensable dans notre cas d'utiliser la méthode des multiprojecteurs développée au § 5.3, car $v_{3s}^{SIC}[\rho_{3s}^{ps}]$ est très différent de $v_{4s}^{SIC}[\rho_{4s}^{ps}]$ (les orbitales ne sont pas du tout localisées au même

endroit) [1].

Nous avons donc construit un pseudopotentiel qui nous permet de corriger l'auto-interaction électronique dans une approximation atomique. Comme la correction n'intervient que dans le pseudopotentiel, le calcul dans le solide sera tout à fait identique à un calcul standard. Ceci nous permet donc d'éviter la très coûteuse minimisation suivant les transformations unitaires exposées au § 6.1.

6.3.2 Contrôle de l'interaction à longue portée

Quand ce pseudopotentiel est introduit dans le solide, une question se pose immédiatement : comment traiter le comportement à longue portée en $\frac{-1}{r}$ de la partie SIC du potentiel ? Sommes nous en train de modéliser un système comme s'il était chargé ? Les auteurs de [130] décident de traiter la question en coupant le pseudopotentiel au delà d'un certain rayon, pour éviter le recouvrement des contributions SIC de différents sites atomiques. Cependant, quand ils choisissent ce rayon de coupure en pratique, il n'est pas plus petit que la taille de la maille du solide et donc le recouvrement est toujours présent.

Ce recouvrement vient du choix que nous avons fait pour les orbitales localisées : en prenant les orbitales atomiques, nous avons choisi des orbitales localisées qui ne sont pas orthogonales entre elles de site à site. Donc les ϕ_i de l'équation (6.1.4) ne sont pas orthonormales, et la transformation U (eq. 6.10) ne sera pas unitaire. Dans ce sens nous surcorrigeons les fonctions d'onde du solide, puisqu'elles vont se projeter un peu plus d'une fois sur une orbitale atomique donnée. Pour des orbitales atomiques bien localisées dans l'espace, ce recouvrement doit être faible.

Le comportement en $\frac{-1}{r}$ n'est alors pas gênant car c'est le produit du potentiel SIC avec la fonction d'onde localisée qui compte, comme le souligne [130]. La coupure du potentiel est donc inutile car c'est la décroissance exponentielle de la fonction localisée, qui va "couper" la contribution du pseudopotentiel SIC. Cette coupure ne serait utile que si nous voulions imposer strictement l'absence de recouvrement, or en pratique cela nécessiterait d'introduire une discontinuité dans le potentiel.

Les auteurs de [130] introduisent la coupure quand la contribution devient faible pour ne pas produire de discontinuité. Cette coupure est donc inutile et va simplement déplacer en bloc la structure de bande. Nous ne l'avons donc pas prise en compte.

[1] Comme les orbitales exactes $3s$ et $4s$ du calcul avec tous les électrons ne sont pas orthogonales, il est plus difficile d'obtenir $\langle \phi^{ps}_{4s} | \phi^{ps}_{3s} \rangle = 0$ pour la construction du multiprojecteur. Comme nous avons négligé l'orthogonalité des fonctions d'onde $3s$ et $4s$ exactes, nous minimiserons $\langle \phi^{ps}_{4s} | \phi^{ps}_{3s} \rangle$, mais négligerons sa contribution en prenant $B_{ij} = 0$ dans eq. (5.6).

6.4 Résultats pour Ti

6.4.1 Correction de toutes les orbitales

Après avoir implémenté les développements nécessaires, nous avons ensuite construit un pseudopotentiel corrigé de l'auto-interaction électronique pour le titane, en prenant les mêmes rayons de coupure que pour le pseudopotentiel standard ($r_{cs} = 0.496$, $r_{cp} = 0.698$ et $r_{cd} = 0.496$ Bohr) et comme partie locale, le pseudopotentiel issu de l'orbitale $3s$, sans le potentiel SIC. En effet, s'il était dans la partie locale (cf. eq. 1.57), le potentiel SIC ne serait pas en facteur d'une orbitale atomique. Il ne serait donc pas "coupé" et introduirait une divergence dans le calcul : tout ce passerait comme si nous avions chargé l'atome, or dans un solide infini cela donne une contribution infinie. De plus si nous revenons à l'équation (6.1.4), nous constatons bien que le pseudopotentiel SIC est toujours associé à une orbitale localisée.

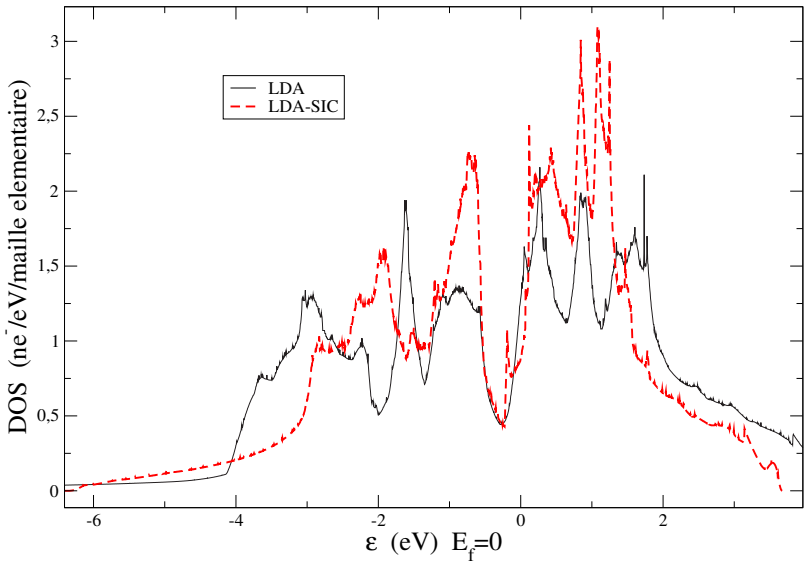


FIG. 6.2 – Ti α - Densité d'états en LDA (trait fin) et en SIC (tirets épais). La référence d'énergie est le niveau de Fermi.

Nous constatons fig. 6.2, que la densité d'état change fortement. Dans le calcul LDA (trait fin), la densité correspondant à l'orbitale $4s$ ressemble à un modèle d'électrons libres et, plus haut en énergie, la densité d'état correspondant aux orbitales $3d$ présente un pic prononcé. Dans le calcul SIC, la densité d'état correspondant à l'orbitale $4s$ se superpose à la densité d'état des orbitales $3d$, conduisant à une réduction drastique et non physique de la largeur de bande de valence. Cet effet est dû au traitement SIC de la $4s$ qui est une orbitale très délocalisée et donc présente un recouvrement

important de site à site. Comme expliqué au paragraphe précédent, ceci entraîne une surcorrection de cette orbitale, qui n'est pas prise correctement en compte.

Dans un formalisme de pseudopotentiel, il n'est pas possible de corriger cette erreur. Par contre, nous pourrions conserver notre approximation atomique, en nous servant de la méthode de Löwdin [112]. Cette méthode permet de calculer une base d'orbitales orthogonales la plus proche possible des orbitales atomiques. Nous pourrions donc prendre ces orbitales, comme les orbitales localisées du solide, et ainsi éviter les recouvrements de site à site.

6.4.2 Correction des orbitales de semi-cœur

Cependant, notre but est principalement de corriger l'auto-interaction électronique des électrons de semi-cœur. Nous avons donc généré un nouveau pseudopotentiel, où la correction SIC est prise en compte uniquement pour les orbitales $3s$ et $3p$. Comme elles sont bien localisées, il n'y a pas de problème de recouvrement. Ce nouveau pseudopotentiel donne une densité d'états pour la valence très semblable à celle du calcul LDA (fig. 6.2).

Après avoir itéré l'auto convergence dans le solide, les résultats de ce pseudopotentiel corrigé SIC (tab. 6.3) montrent une amélioration systématique des paramètres de maille et une différence d'énergie E_α - E_β en excellent accord avec l'expérience. Cependant la différence E_ω - E_α n'est quasiment pas modifiée par notre correction, et reste en désaccord qualitatif avec l'expérience. Il est un peu surprenant qu'en améliorant les paramètres de maille, l'énergie E_ω - E_α ne soit pas du tout modifiée, alors que nous avons vu qu'elle dépendait fortement du volume d'équilibre (§ 5.2).

Pour TiO_2 la SIC apporte une correction sur la différence d'énergie $E_{ana} - E_{rut}$ qui nous éloigne de l'expérience.

La densité des électrons de semi-cœur est très peu modifiée par la SIC fig. 6.3, comme nous l'avions constaté dans l'atome. Il n'y a donc pas de changement important de localisation des électrons de semi-cœur, seules les énergies propres sont modifiées.

Les auteurs de [130] ont décidé de prendre en compte en plus de la SIC, la relaxation électronique des électrons quand ils sont excités (leur but est de décrire une structure de bande). Pour cela ils imposent un déplacement rigide des énergies, différent pour chaque orbitale atomique. Pour les états de semi-cœur $3s$ et $3p$, qui ne présentent aucune hybridation, un tel déplacement ne modifie en rien l'état fondamental, à part pour la structure de bandes. Nous avons vérifié pour le titane qu'un déplacement arbitraire des états de semi-cœur $3s$ et $3p$ de 0 à -16 meV n'apporte aucun changement dans la stabilité relative des phases du titane.

TAB. 6.3 – Effets de la correction de l'auto-interaction électronique (SIC) sur les paramètres de maille et la stabilité relative des phases. L'écart par rapport à l'expérience est donné en %. "Sc Exp" signifie que les électrons de semi-cœur sont traités explicitement dans la valence. Le pseudopotentiel de l'oxygène est le pseudopotentiel BHS standard ($r_c^s = 0.515$ et $r_c^p = 0.319$ partie locale s).

Phase	Paramètres de maille	LDA Sc Exp	SIC Sc Exp	Exp.
Ti α	a (Bohr)	5.403 (-2.8%)	5.488 (-1.4%)	5.565[110]
	c/a	1.582	1.596	1.587[110]
	c (Bohr)	8.910 (-3.2%)	8.759 (-0.8%)	8.832[110]
Ti β	a (Bohr)	5.968 (-3.3%)	6.062 (-1.7%)	6.169[a]
	E_α - E_β eV	-91	-52	-71,-45[41]
Ti ω	a (Bohr)	8.388 (-3.8%)	8.556 (-1.9%)	8.723[b]
	c/a	0.624	0.624	0.608[b]
	c (Bohr)	5.234 (-1.3%)	5.339 (0.7%)	5.304[b]
	E_ω - E_α eV	-23	-19	37, 45 [c]
TiO_2 rutile	a (Bohr)	8.581	8.691	8.668 [119]
	c (Bohr)	5.509	5.608	5.582 [119]
	u	0.3038	0.3040	0.305 [119]
TiO_2 anatase[d]	a (Bohr)	7.066	7.127	7.147 [117]
	c (Bohr)	17.790	18.395	17.956[117]
	u	0.2086	0.2062	0.208 [117]
	$E_{ana} - E_{rut}$ (meV)	-58.5	-88	62 [41]

[a] extrapolation à T= 0 K de [111]
[b] extrapolation à T= 0 K de [1]
[c] cf. § 7.7.1
[d] résultats préliminaires, relaxation incomplète des paramètres structuraux

6.4.3 Conclusion

L'erreur commise par la LDA sur la stabilité relative des phases α et ω et des phases anatase et rutile ne s'explique donc pas par la présence d'une

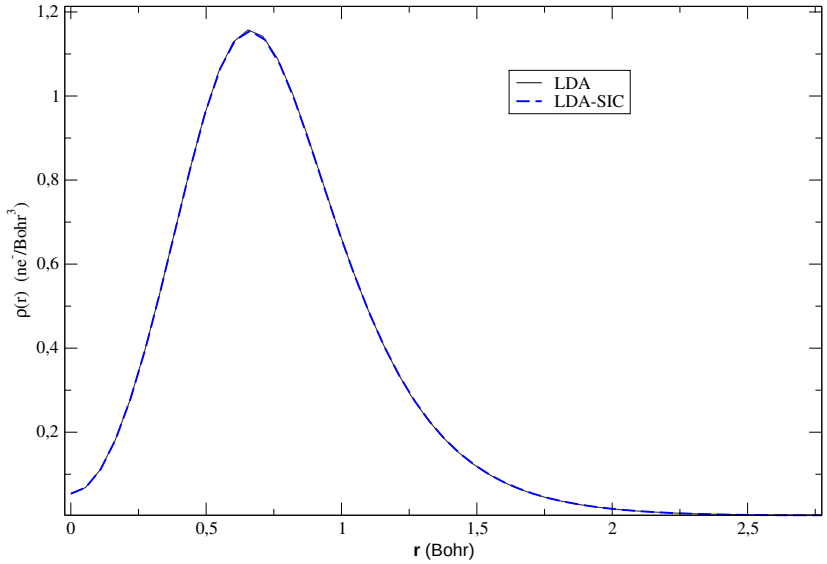


FIG. 6.3 – Ti α - Densité des électrons de semi-cœur en LDA (trait plein) et en SIC (tirets). La coupe de la densité est faite suivant $\boldsymbol{a}$ le premier vecteur de base du réseau direct.

erreur importante de d'auto-interaction électronique sur les états de semi-cœur. Par contre, l'erreur sur les paramètres de maille et la surestimation de l'énergie E_α - E_β vient bien (au moins en partie) de la présence de l'auto-interaction électronique.

Nous avons ici corrigé uniquement les états de semi-cœur, mais nous savons que les électrons $3d$ sont eux aussi des électrons très localisés. Ils possèdent donc eux aussi une auto-interaction électronique forte, qu'il faut aussi prendre en compte. Pour cela il faudrait développer un nouveau formalisme basé sur les orbitales de Löwdin (cf. § 6.4.1) ou faire un calcul SIC exact dans le solide. En effet, avec le formalisme des pseudopotentiels, nous ne pouvons pas traiter correctement la correction SIC de l'orbitale $4s$, or celle-ci s'hybride avec l'orbitale $3d$. Il n'est donc pas pertinent de corriger l'une sans corriger l'autre.

Chapitre 7

Constantes élastiques *ab initio*

7.1 Mise au point du protocole de calcul

Comme nous l'avons vu au § 3.4, il existe différentes méthodes numériques permettant d'obtenir les constantes élastiques. In fine, ce qu'il faut évaluer c'est une dérivée seconde de l'énergie (par définition des constantes élastiques). Pour cela nous pouvons travailler sur trois quantités : l'énergie, le tenseur des contraintes ou les forces.

Un résultat de cette thèse est de fixer le protocole de calcul afin d'obtenir des valeurs théoriques très précises des constantes élastiques pour le titane. Ce protocole est général et applicable à d'autres matériaux. Pour la phase ω, il n'existe pas à notre connaissance d'évaluations des constantes élastiques expérimentales. Il faut faire pour la première fois l'étude des symétries des constantes élastiques internes de la phase ω. La phase ω possède la particularité supplémentaire qu'un de ses atomes est sur un site possédant la symétrie d'inversion. Je vais donc d'abord regarder les simplifications induites par la symétrie d'inversion, puis j'appliquerai la théorie des groupes sur la phase ω comme expliqué dans l'annexe C, ce qui me donnera l'expression des constantes élastiques internes. Finalement j'exposerai le protocole de calcul pour l'évaluation des constantes élastiques des trois phases du titane.

7.1.1 Application de la théorie des groupes aux constantes élastiques internes de la phase ω

Cas particulier des cristaux dont certains sites possèdent la symétrie d'inversion

Une attention particulière doit être portée au cas où un atome α (ou plusieurs) se situe(nt) sur un (des) site(s) qui possède(nt) la symétrie d'inversion (le groupe actuelle R_α contient l'inversion). Nous avons affirmé que dans ce cas $\boldsymbol{\omega}^\alpha = 0$ pour des raisons physiques (§ 3.3.2). Nous allons main-

tenant montrer que la théorie des groupes permet de démontrer cette affirmation.

Au § C.1.1 il est démontré qu'un tenseur de rang impair est nul par la symétrie d'inversion. Donc pour l'atome α :

$$d^\alpha = 0 \tag{7.1}$$
$$a^\alpha = 0 \tag{7.2}$$

Comme a^α est nul, l'atome ne se déplace pas au cours de la déformation.

Pour ce qui est des constantes élastiques internes, nous n'avons pas pu éliminer $e^{\alpha\beta}$. Nous pouvons donc nous poser la question de savoir si l'atome α contribue aux constantes élastiques totales. En développant l'énergie en fonction de $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ plutôt qu'en fonction des $\boldsymbol{\omega}^\alpha$ dans les développements de l'annexe C, nous obtenons :

$$C_{IJ}^{tot} = C_{IJ} - \sum_{ij\alpha\beta} a_{iI}^\alpha a_{jJ}^\beta e_{ij}^{\alpha\beta} \tag{7.3}$$

Comme a^α est nul, il ne contribue pas du tout aux constantes élastiques totales. Nous pouvons donc dans ce qui suit, considérer comme nuls tous les tenseurs des atomes qui sont sur un site contenant la symétrie d'inversion.

De plus, si le nombre d'atomes concernés N_i est supérieur à 1 nous pouvons complètement supprimer, des équations, $N_i - 1$ atomes (un atome reste pour définir la position du barycentre, c'est-à-dire la position relative des atomes que nous prenons en compte par rapport à ceux que nous ne prenons pas). Le nombre de $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ indépendants est alors réduit à $N - N_i$. Ceci est en désaccord avec Cousins [68] qui écrit $N - N_i + 1$ en oubliant que les $\boldsymbol{\omega}^i$ ne sont pas indépendants.

De même, il y a une erreur dans le nombre de déplacements non nuls $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$. Dans le cas sans inversion, il y a $N(N-1)/2$ (on ne compte pas l'opposé de $\boldsymbol{\zeta}$ § 3.3.2) et dans le cas avec inversion, je trouve $(N + N_i - 1)(N - N_i)/2$ $\boldsymbol{\zeta}^\lambda$ non nuls alors que Cousins trouve $(N - N_i + 1)(N - N_i)/2$ [69].

Application de la théorie des groupes à la phase ω du titane

Nous allons effectuer l'analyse décrite en annexe C. Pour la phase ω, il y a 3 atomes par maille : l'atome 1 est situé en [1/3, 2/3, 1/2], l'atome 2 en [0,0,0] et l'atome 3 en [2/3, 1/3, 1/2] (cf. tab. 2.1). Les atomes 1 et 3 ont une symétrie $\bar{6}m2$, donc la même forme de tenseurs d que pour la phase α. L'atome 2 a une symétrie $6/mmm$ qui possède la symétrie d'inversion donc $\boldsymbol{\omega}^2 = 0$ ainsi que le tenseurs d^2. Comme pour la phase α, $R_1 = R_3$, donc $R_{13} = \bar{6}m2$ et $R_{12} = R_{32}$. Comme $R_2 = 6/mmm$ et que $R_1 = \bar{6}m2$ est un sous-groupe de $6/mmm$, $R_{12} = R_{32} = \bar{6}m2$. Donc e à la même forme de tenseur que pour la phase α (cf. § C.2).

- Expression des différents tenseurs D, E, A et C^{int}

Les relations entre D, E, et d, e, s'obtiennent de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\omega}^2 = 0 \tag{7.4}$$
$$\boldsymbol{\zeta}^1 = \boldsymbol{\omega}^2 - \boldsymbol{\omega}^1 = -\boldsymbol{\omega}^1 \tag{7.5}$$
$$\boldsymbol{\zeta}^2 = \boldsymbol{\omega}^3 - \boldsymbol{\omega}^2 = \boldsymbol{\omega}^3 \tag{7.6}$$

donc,

$$D^1_{iJ} = -d^1_{iJ} \tag{7.7}$$
$$D^2_{iJ} = d^3_{iJ} \tag{7.8}$$
$$E^{11}_{ij} = e^{11}_{ij} \tag{7.9}$$
$$E^{12}_{ij} = -e^{13}_{ij} = -e^{31}_{ij} = E^{21}_{ij} \tag{7.10}$$
$$E^{22}_{ij} = e^{33}_{ij} \tag{7.11}$$

Une simplification supplémentaire est possible en remarquant que $\boldsymbol{\zeta}^1$ et $\boldsymbol{\zeta}^2$ ne sont pas indépendants, car le barycentre des atomes doit rester inchangé par la déformation. On a donc $(\boldsymbol{\omega}^1 + \boldsymbol{\omega}^2 + \boldsymbol{\omega}^3)/3 = 0$, et on en déduit que $\boldsymbol{\zeta}^1 = \boldsymbol{\zeta}^2$. Donc

$$D^1_{iJ} = D^2_{iJ} \tag{7.12}$$
$$E^{11}_{ij} = E^{12}_{ij} = E^{22}_{ij} \tag{7.13}$$

Comme pour la phase α, un seul $\boldsymbol{\zeta}$ est suffisant pour décrire le système. De la même manière que pour la phase α nous pouvons arrêter ici l'étude des symétries car un seul $\boldsymbol{\zeta}$ est pertinent.
Comme pour la phase α nous trouvons

$$D^1 = D^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d \\ -d & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.14}$$

$$E^{11} = E^{12} = E^{22} = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \tag{7.15}$$

$$A^1 = A^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2a \\ a & -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.16}$$

On en déduit que

$$\boldsymbol{\zeta}^1 = \boldsymbol{\zeta}^2 = \begin{pmatrix} 2a\varepsilon_6 \\ a(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.17}$$

$$a = d/(2e_{11}) \tag{7.18}$$

$$C^{int}_{11} = C^{int}_{22} = C^{int}_{66} = -C^{int}_{12} = a^2 4 e_{11} = \frac{d^2}{e_{11}} \tag{7.19}$$

- Expression de l'énergie totale et de la force
  Avec les déformations que nous avons choisies, seul l'allongement suivant x sera affecté par un déplacement interne suivant y.
  Dans le cas de la phase ω nous avons donc :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{1}{2}\sum_{IJ} C_{IJ}\varepsilon_I\varepsilon_J + \sum_{iJ} D^1_{iJ}(\omega^3_i - \omega^1_i)\varepsilon_J + \frac{1}{2}\sum_{i} E^{11}_{ii}(\omega^3_i - \omega^1_i)^2 \tag{7.20}$$

  Cette expression est la même que pour la phase α avec ω^3 au lieu de ω^2. La force ressentie par l'atome 3 est égale à :

$$F^3_i = \frac{\partial E}{\partial \omega^3_i} = V_0 \sum_J D^1_{iJ}\varepsilon_J + E^1_{ii}(\omega^3_j - \omega^1_j) \tag{7.21}$$

  et comme $\sigma_I = \frac{1}{V_0}\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_I}$:

$$\sigma_I = \sum_J C_{IJ}\varepsilon_J + \sum_j D^1_{jI}(\omega^3_j - \omega^1_j) \tag{7.22}$$

Nous constatons donc que, comme pour la phase α, l'utilisation des symétries du cristal, nous permet de réduire drastiquement le nombre d'éléments indépendants dans les tenseurs des constantes élastiques internes. Pour la phase ω, nous sommes passés de 36 éléments pour D et 27 pour E à 1 élément pour D et 1 élément pour E. Nous avons donc très peu d'éléments à calculer pour évaluer la contribution de la relaxation aux constantes élastiques internes.

7.1.2 Protocole de calcul pour les constantes élastiques internes

Phase α

Pour pouvoir calculer les tenseurs de déplacements internes, nous procédons en deux étapes :

- nous imposons au cours de l'allongement suivant x un déplacement nul :

$$\omega^2_i = \omega^1_i = 0, \forall i \tag{7.23}$$

Nous obtenons donc :

$$\begin{cases} \sigma_1 &= C_{11}\delta \\ \sigma_2 &= C_{12}\delta \\ \sigma_3 &= C_{13}\delta \\ F^2_2 &= F^2_y = -d\delta\, V_0 \end{cases} \tag{7.24}$$

Les autres composantes de F et de σ sont nulles. La force nous permet d'évaluer d.

- Ensuite nous imposons un déplacement t suivant y en l'absence de déformation :

$$\begin{cases} \varepsilon & = 0 \\ \omega_j^2 & = -\omega_j^1 = -ta_0\delta_{j2} \end{cases} \tag{7.25}$$

avec a_0 le paramètre de maille à l'équilibre. Nous obtenons :

$$\begin{cases} \sigma_1 & = 2ta_0 d \\ \sigma_2 & = -2ta_0 d \\ F_2^2 & = F_y^2 = -2ta_0 e_{11} V_0 \end{cases} \tag{7.26}$$

ce qui nous donne une nouvelle mesure de d grâce à la contrainte et une mesure de e_{11}, grâce à la force. On obtient aussi e_{11} en considérant la dérivée seconde de l'énergie E par rapport au déplacement imposé t :

$$e_{11} = \frac{1}{4a_0^2 V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \tag{7.27}$$

Phase ω

Nous procédons en 2 étapes pour calculer le tenseur des déplacements internes.

- Nous imposons au cours de l'allongement suivant x un déplacement nul, c'est-à-dire $\omega_i^3 = \omega_i^1 = 0, \forall\, i$. Nous obtenons donc :

$$\begin{cases} \sigma_1 & = C_{11}\delta \\ \sigma_2 & = C_{12}\delta \\ \sigma_3 & = C_{13}\delta \\ F_2^3 & = F_y^3 = -d\,\delta V_0 \end{cases} \tag{7.28}$$

Les autres composantes de F et de σ sont nulles. Ceci nous permet d'évaluer d.

- Ensuite nous imposons un déplacement t suivant y en l'absence de déformation, i.e. $\varepsilon = 0$ et $\omega_j^3 = -\omega_j^1 = -ta_0\delta_{j2}$ avec a_0 le paramètre de maille a à l'équilibre. Nous obtenons :

$$\begin{cases} \sigma_1 & = 2ta_0 d \\ \sigma_2 & = -2ta_0 d \\ F_2^3 & = F_y^3 = -2ta_0 e_{11} V_0 \end{cases} \tag{7.29}$$

Ce qui nous donne une nouvelle mesure de d et une mesure de e_{11}, qui s'obtient aussi en considérant la dérivée seconde de E par rapport à t :

$$e_{11} = \frac{1}{4a_0^2 V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \tag{7.30}$$

7.1.3 Protocole de calcul

Nous imposons une des déformations décrites aux § 3.2.1 et § 3.2.2 pour une valeur de δ donnée, ou un des déplacements décrits au § 7.1.2 pour une valeur de t donnée et nous calculons l'énergie, la contrainte et la force. Nous calculons alors les constantes élastiques par quatre méthodes différentes, dont nous allons montrer qu'elles sont complémentaires. L'objectif est d'obtenir les valeurs *ab initio* et la précision du calcul.

Différences finies sur l'énergie

La première manière consiste à évaluer la dérivée seconde par une différence finie :

$$E''_{df}(0) = \frac{E(\delta) + E(-\delta) - 2E(0)}{\delta^2} \tag{7.31}$$

où E''_{df} est la dérivée seconde de l'énergie évaluée par différences finies. Le paramètre à choisir pour ce calcul est la valeur de δ.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'évaluer l'énergie en seulement 2 points en plus du point de référence, qui est le même pour chacune des déformations. Le désavantage est que cette méthode ne permet pas d'extrapoler à $\delta = 0$, et que par conséquent des termes d'ordres plus élevés contribuent au résultat final. Par exemple, si nous supposons que l'énergie est bien représentée par un polynôme d'ordre 6, $E(\delta) = a_0 + a_1\delta^2 + a_2\delta^3 + a_3\delta^4 + a_4\delta^5 + a_5\delta^6$, alors

$$E''_{df}(0) = 2(a_1 + a_3\delta^2 + a_5\delta^4) \tag{7.32}$$

alors que nous voudrions uniquement le terme $2a_1$. Cette méthode est une méthode d'ordre 4 car nous constatons que le terme d'ordre 3, a_2, du développement de Taylor de l'énergie est éliminé, donc l'imprécision du calcul est d'ordre 4.

La solution pour limiter l'imprécision est bien sûr de prendre δ très petit. Malheureusement nous ne pouvons pas prendre δ aussi petit que nous le souhaiterions, car les calculs permettent de converger l'énergie totale jusqu'à une précision choisie (convergence en E_{cutoff} et en nombre de points $\mathbf{k}$). Au delà de ce point, le bruit numérique devient important. L'imprécision nous empêche alors d'utiliser l'équation (7.31) car nous devons effectuer des soustractions de nombres de plus en plus proches, et une division avec un numérateur et un dénominateur qui deviennent eux aussi très petits. La limite théorique de cette méthode est donc au final donnée par la précision de la machine si nous convergions l'énergie totale à la limite de précision de la machine. Mais ceci serait beaucoup trop coûteux en temps de calcul. En pratique nous devons donc choisir entre la précision souhaitée et un temps de calcul raisonnable.

Ajustement de l'énergie

Nous calculons l'énergie du cristal pour différentes valeurs de δ (ou de t). Nous ajustons alors la courbe de l'énergie en fonction de δ (ou de t) par un polynôme $P(\delta)$ et en déduisons la valeur de la dérivée seconde en $\delta = 0$:

$$E''_{ajust}(0) = 2a_1 \tag{7.33}$$

où E''_{ajust} est la dérivée seconde de l'énergie obtenue par ajustement et a_1 est le coefficient en δ^2 du polynôme $P(\delta)$. Il y a 2 paramètres à choisir pour ce calcul : le degré du polynôme et la taille de la région sur laquelle nous voulons ajuster. Ces 2 paramètres ne sont pas indépendants, car plus la taille de la région est petite, moins l'ordre du polynôme peut être élevé. En effet les termes d'ordres élevés ne contribuent que pour des valeurs de δ élevées (δ reste toujours inférieur à 1) et si on les inclut dans l'ajustement, on voit apparaître des oscillations non physiques entre les points servant à l'ajustement.

Nous avons choisi d'étudier une région δ allant de -0.06 à 0.06, ce qui nous permet d'ajuster par un polynôme d'ordre 6 (ordre le plus grand avant l'apparition d'oscillations).

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'éliminer complètement les termes d'ordres supérieurs dans le développement de l'énergie et d'avoir accès directement à la dérivée seconde. Le désavantage est que l'ajustement nécessite d'évaluer l'énergie pour un nombre significatif de δ (ou t) différents (nous avons choisi 14 points pour décrire la région -0.06 à 0.06). Les temps de calcul sont donc beaucoup plus longs par cette méthode.

Différences finies sur la contrainte

La contrainte (ou la force) étant reliée à la dérivée première de l'énergie eq. (1.34) (ou eq. (1.35)), nous pouvons évaluer la dérivée seconde de l'énergie en calculant la dérivée première de la contrainte (ou de la force) par la méthode numérique des différences finies :

$$\sigma'_{df}(0) = \frac{\sigma(\delta) - \sigma(-\delta)}{2\delta} \tag{7.34}$$

où σ'_{df} est la dérivée première de la contrainte évaluée par la méthode des différences finies. En principe, nous gagnons en précision sur la dérivation numérique par rapport à la méthode basée sur l'énergie, puisque la première dérivation est exacte. Cependant, ceci n'est vrai que si nous travaillons à base constante d'ondes planes, c'est-à-dire lorsque pour chaque valeur de δ nous utilisons la même base pour développer les fonctions d'onde [142]. Or nous ne travaillons pas à base constante, mais à énergie de coupure E_{cutoff} constante. Quand le calcul est bien convergé, la base est 'quasiment' complète, donc nous obtenons des résultats peu différents. Par contre, quand le

calcul est moins convergé, cette différence nous permet justement d'évaluer l'erreur due à la convergence de la base [142].

Les avantages et inconvénients de cette méthode par rapport à la méthode d'ajustement de la contrainte sont exactement les mêmes que ceux de la méthode des différences finies pour l'énergie par rapport à l'ajustement. En particulier la méthode des différences finies est toujours une méthode d'ordre 4 (en fait d'ordre 3 par rapport au développement de Taylor de la contrainte, mais donc d'ordre 4 sur le développement de Taylor de l'énergie).

Ajustement de la contrainte

Nous calculons la contrainte (ou la force) pour différentes valeurs de δ (ou de t). Nous ajustons alors la courbe de la contrainte (ou de la force) en fonction de δ (ou de t) par un polynôme $P(\delta)$ et en déduisons la valeur de la dérivée seconde en $\delta = 0$:

$$\sigma''_{ajust}(0) = a_1 \tag{7.35}$$

où σ''_{ajust} est la dérivée première de la contrainte (ou de la force) obtenue par ajustement et a_1 est le coefficient en δ du polynôme $P(\delta)$. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons choisi pour la méthode d'ajustement de la contrainte un polynôme d'ordre 5 ajusté sur une région allant de -0.06 à 0.06.

Méthode standard

Il existe une troisième méthode associée à la contrainte, c'est la méthode standard de Nielsen et Martin[77] décrite au § 3.4.2. Cette méthode est équivalente à la méthode des différences finies, mais pour une dérivation numérique non pas d'ordre 4, mais d'ordre 3. L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite le calcul d'un seul point. Le gros désavantage est qu'elle est moins précise, car il n'y a pas de compensation des termes impairs. Par la suite, nous présenterons cette méthode pour comparaison avec notre protocole de calcul, mais nous ne la représenterons pas graphiquement et nous ne nous appuierons pas sur elle pour obtenir les valeurs des constantes élastiques.

Précision du calcul

- Choix de l'amplitude de déformation pour les différences finies

La manière standard de choisir δ (ou t) dans les méthodes de différences finies, est de tracer la courbe $E''_{df}(0)$ (ou σ'_{df}) en fonction de la valeur de δ (ou t). Nous appelons cette courbe, courbe de convergence. On fait alors tendre la valeur de δ (ou t) vers zéro, jusqu'à atteindre la précision souhaitée.

Malheureusement avec les calculs en ondes planes, quand δ (ou t) devient petit, on atteint rapidement la limite où le calcul perd toute précision (voir par exemple fig. E.3). D'un autre coté si nous ne faisons pas tendre δ (ou t) vers zéro, nous avons une erreur importante qui provient des termes d'ordres supérieurs.

Une solution possible à ce problème serait de converger beaucoup plus le calcul par rapport à l'énergie de coupure E_{cutoff} et au nombre de points $\mathbf{k}$, afin d'augmenter la précision du calcul, jusqu'à ce que nous voyons clairement apparaître un plateau dans la courbe de convergence, c'est-à-dire une région pour laquelle la constante élastique ne dépend plus du choix de δ (ou t). En pratique ceci n'est pas possible, car nous faisons déjà nos calculs avec des paramètres de convergence excessivement grand (ces paramètres ont été choisis de manière à converger le tenseur des contraintes à 2 kbar près).

Nous pourrions donc penser que les méthodes par différences finies ne sont pas adaptées au calcul par ondes planes. Cependant, comme elles nécessitent l'évaluation de beaucoup moins de points que dans les méthodes par ajustement, nous souhaitons pouvoir les utiliser.

Pour cela nous allons nous servir de la méthode par ajustement comme d'un guide pour choisir la valeur de δ (ou t) la plus appropriée. Nous représenterons d'une part $E''_{df}(0)$ (ou σ'_{df}) en fonction de δ (ou t), et d'autre part, la même courbe évaluée pour l'ajustement, c'est-à-dire l'équation (7.32) avec a_1, a_3 et a_5 donnés par l'ajustement. La comparaison des deux courbes nous permet d'évaluer à quel moment le bruit numérique prend le pas, puisque la courbe venant de l'ajustement est parfaitement connue à la précision de la machine. Donc quand les courbes sont concordantes, nous savons que la méthode par différences finies est précise. Nous choisirons donc la valeur de δ (ou t) la plus petite possible, qui reste concordante avec l'ajustement. Nous pouvons aussi évaluer l'importance de la contribution des termes d'ordres supérieurs, en comparant la valeur obtenue par la méthode des différences finies et la valeur obtenue par l'ajustement pour $\delta = 0$ (ou t=0).

Cette manière de croiser les méthodes, nous permet donc de choisir sans ambiguïté la valeur de δ (ou t) et d'évaluer l'erreur commise par la méthode des différences finies due au choix du δ.

En pratique, si nous devons faire l'étude comparative pour chaque déformation, nous perdons tout l'intérêt des méthodes par différences finies, puisque nous devons faire à chaque fois l'ajustement. Cependant nous verrons qu'il est possible de faire l'étude sur une seule déformation et un seul déplacement. Nous choisissons alors les valeurs de δ et de t que nous utiliserons pour toutes les autres déformations. Nous recommandons de choisir pour cette étude une déformation ne brisant pas la symétrie du système (moins coûteuse en temps de calcul et moins problématique en cas de calcul moins bien convergé en nombre de points $\mathbf{k}$ et en E_{cutoff}), en évitant d'utiliser la dilatation (le module de rigidité converge plus vite que les autres

constantes élastiques). Il est possible alors que la valeur de δ (ou t) ne soit pas optimum pour certaines déformations, mais nous montrerons que l'erreur due au choix du δ reste de toute manière faible, devant l'erreur due à la convergence de la base (cf. § 7.2, § 7.3 et § 7.4).

- Convergence avec la base

Nous venons de voir comment le croisement des méthodes par différences finies et par ajustement nous permet d'évaluer la précision du calcul par rapport au choix de la valeur de δ et de t.

Le croisement de la dérivation de l'énergie, par rapport à la dérivation de la contrainte, nous permet d'estimer la précision du calcul par rapport à la convergence en ondes planes. En effet, les deux types de calculs sont concordants si la base que nous utilisons est complète. L'écart entre les deux types de calculs nous donne donc une estimation de la précision du calcul [142].

Comparaison à la DFPT

Notre protocole de calcul avec les différences finies est comparable en temps de calcul à la méthode DFPT, du moins quand le nombre d'atomes reste faible. En effet, le nombre d'éléments du tenseur $e^{\alpha\beta}$ évolue comme le carré du nombre d'atomes, or avec notre méthode c'est dans l'évaluation de ce tenseur que la majorité du temps de calcul est utilisée. Par contre, en DFPT, la majorité du temps de calcul est utilisée pour évaluer les dérivées premières des fonctions d'onde par rapport aux déplacements d'un atome, qui évolue linéairement par rapport au nombre d'atomes. Cependant, notre méthode, en combinant différents résultats, permet d'avoir une idée de la précision du calcul, notamment par rapport à la convergence en nombre d'ondes planes. Ceci est important car la convergence des constantes élastiques avec le nombre d'ondes planes est très lente. De plus, notre méthode s'étend facilement aux dérivations d'ordres supérieurs, qui permettent d'évaluer les effets anharmoniques, ce qui n'est pas le cas de la DFPT.

Conclusion

Pour résumer, la comparaison des méthodes par différences finies et par ajustement, nous permet d'évaluer l'erreur due au choix de δ (ou t), alors que la comparaison entre les méthodes de l'énergie et de la contrainte nous permet d'évaluer l'erreur due à la convergence en nombre d'ondes planes.

Ce protocole de calcul nous permet d'obtenir des résultats très précis, avec une bonne estimation des barres d'erreurs du calcul. L'étude des trois phases du titane nous permettra de valider ce protocole de calcul. Nous

pourrons alors l'appliquer de manière général, pour tous les types de matériaux.

7.2 Résultats DFT-LDA sur la phase α

Nous allons montrer sur l'exemple de la phase α, comment notre protocole de calcul s'applique dans la pratique, et nous allons valider le fait de prendre uniquement les différences finies pour évaluer les constantes élastiques. Pour cela nous allons tracer les courbes décrites au § 7.1.3 pour toutes les méthodes numériques, sauf pour la méthode standard, qui est moins précise. L'ensemble des résultats est rassemblé dans tab. 7.1.

TAB. 7.1 – Ti α - Constantes élastiques. La deuxième colonne donne la déformation imposée dans le calcul et la troisième colonne donne la figure où le protocole de calcul a été étudié. $\delta = 0.02$ pour les méthodes par différences finies et $\delta = 0.01$ pour la méthode standard.

(GPA)			Méthode énergie		Méthode contrainte		
	déformation	figure	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
B_V	dilatation	7.1	129.7	129.5	130.5	129.5	122.1
$C_{11}+C_{12}+C_{13}$	(3.19)				387.2	384.4	362.3
$2C_{13}+C_{33}$					400.6	394.3	374.5
$C_{11}+C_{12}$	allongement	7.2	291.7	291.5	289.4	288.5	274.5
C_{13} directe	suivant xy	7.6			97.8	98.3	94.60
C_{13} indirecte	(3.20)	7.6			97.8	95.9	87.80
C_{33}	allongement	7.3	209.2	208.5	205.6	202.5	202.6
C_{13} directe	suivant z	7.6			95.1	95.6	93.1
C_{13} indirecte	(3.21)	7.6			97.5	95.9	85.9
C_{11}	allongement	7.3	218.4	219.5	210.9	209.7	202.3
C_{12} directe	suivant x	7.5			76.2	75.1	73.2
C_{12} indirecte	(3.22)	7.5	73.3	72.0	78.5	78.9	72.2
C_{13} directe		7.6			94.5	93.2	94.0
C_{13} indirecte		7.6	93.7	93.6	97.5	96.4	86.9
C_{44}	cisaillement	7.8	38.5	39.1	37.0	38.0	37.4
	(3.28)						

7.2.1 Etat fondamental de référence

La maille de la phase α est décrite par 2 paramètres a et c/a. L'énergie est minimale pour $a_0 = 5.403$ Bohr et $c_0/a_0 = 1.582$, qui sera dans toute la suite l'état de référence pour lequel la déformation ε est nulle. Ceci correspond à un tenseur des contraintes résiduelles diagonal avec $\sigma_1 = \sigma_2 = -0.41$

kbar et $\sigma_3 = 2.01$ kbar dans le calcul en ondes planes (donc une pression résiduelle de 0.40 kbar). Cet écart par rapport au tenseur nul est causé par l'incertitude sur le tenseur des contraintes due à la convergence en points **k** et en énergie de coupure E_{cutoff}. Cette incertitude sur le tenseur des contraintes nous permet d'estimer l'incertitude sur le paramètre de maille en regardant à quel paramètre de maille le tenseur est nul (inférieur à 0.01 kbar) : l'incertitude sur les paramètres de maille est de 0.2 %.

7.2.2 Etude du protocole de calcul

Dilatation

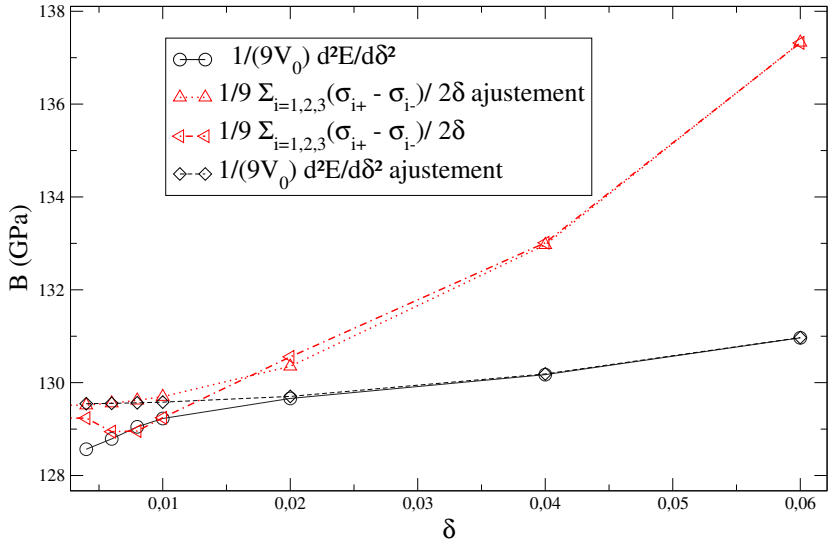


FIG. 7.1 – Ti α - Module de rigidité (GPa) en fonction de la déformation par dilatation (3.19). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au § 7.1.3.

Sur la fig. 7.1 on constate que la méthode par différences finies de l'énergie dévie de la méthode par ajustement de l'énergie pour $\delta < 0.02$. $\delta = 0.02$ est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de l'énergie, comme expliqué au §7.1.3. La méthode par différences finies de la contrainte dévie de la méthode par ajustement de la contrainte pour $\delta < 0.02$. $\delta = 0.02$ est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de la contrainte. Les méthodes de l'énergie et de la contrainte par ajustement donnent un écart inférieur à 0.1 sur 120 GPa, ce qui indique une très bonne convergence de la base.

Nous choisissons donc $\delta = 0.02$, comme δ de référence pour les méthodes par différences finies.

La méthode des contraintes permet aussi d'obtenir $C_{11} + C_{12} + C_{13}$ et $2C_{13} + C_{33}$ (tab. 7.1). Pour choisir la valeur finale du module de rigidité B_V, nous avons fait la moyenne entre la méthode par ajustement de l'énergie et la méthode par ajustement de la contrainte, ce qui nous donne 129.5 ±0.1 GPa. Si nous voulons nous passer des méthodes par ajustement, nous faisons la moyenne entre la méthode par différences finies de l'énergie et la méthode par différences finies de la contrainte. Ceci nous donne 130 GPa ±0.4, en très bon accord avec la valeur obtenue par ajustement.

Allongement suivant xy

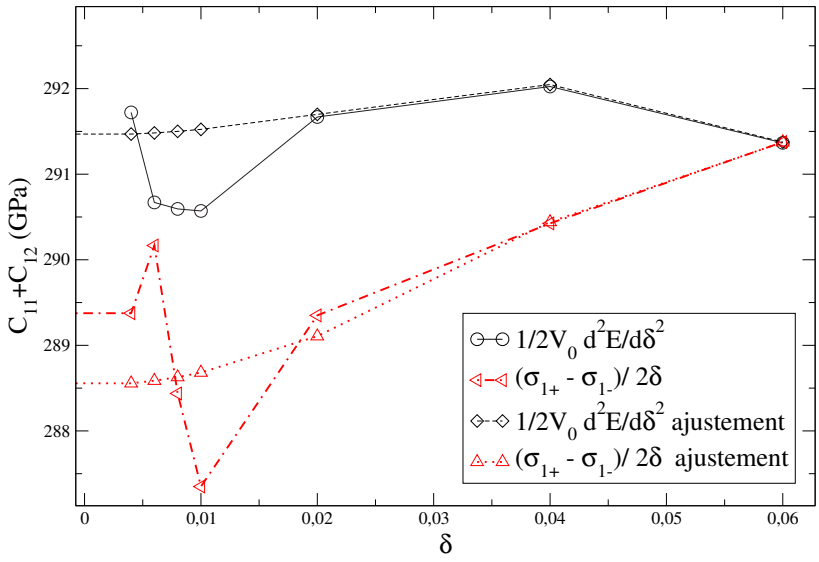


FIG. 7.2 – Ti α - $C_{11} + C_{12}$ (GPa) en fonction de la déformation par allongement suivant xy (3.20). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

Sur la figure fig. 7.2 nous constatons que le bruit associé aux méthodes numériques est beaucoup plus important que dans le cas de la dilatation. Ceci est confirmé par le fait que les méthodes de l'énergie et de la contrainte par ajustement donnent des résultats sensiblement différents, indiquant que l'imprécision due à l'incomplétude de la base est plus importante que dans le cas de la dilatation. Ceci peut se comprendre par le fait que la pression est très bien convergée puisqu'au minimum de l'énergie l'écart est de 0.40 kbar par rapport à la valeur exacte (0 kbar), alors que les composantes individuelles du tenseur des contraintes le sont beaucoup moins puisque l'écart est de 2.01 kbar pour σ_3. Un autre argument en faveur de la bonne

convergence de la pression est le fait que les pressions résiduelles sont très semblables entre les 3 phases (-0.33, 0.40, 0.50 kbars).

Comme pour la dilatation la valeur optimum de δ pour les différences finies est $\delta = 0.02$ pour les deux méthodes par l'énergie et par la contrainte. La méthode des contraintes permet aussi d'obtenir C_{13} (cf. fig. 7.6 et tab. 7.1 ligne C_{13} directe). La connaissance de $C_{11} + C_{12}$ par l'allongement suivant xy et de $C_{11} + C_{12} + C_{13}$ par la dilatation permet de faire une nouvelle évaluation de C_{13} (cf. fig. 7.6 et tab. 7.1 ligne C_{13} indirecte), ce qui nous permet de contrôler la cohérence de nos résultats.

Pour choisir la valeur finale de $C_{11}+C_{12}$ nous avons fait la moyenne entre la méthode par ajustement de l'énergie et la méthode par ajustement de la contrainte, ce qui nous donne 290.0 $\pm$2 GPa. Si nous voulons nous passer des méthodes par ajustement, nous faisons la moyenne entre la méthode par différences finies de l'énergie et la méthode par différences finies de la contrainte. Ceci nous donne 291.0 $\pm$1 GPa. Il n'y a donc pas de perte de précision par la méthodes des différences finies, puisque la valeur est dans la barre d'erreur de la méthode par ajustement.

Allongement suivant z

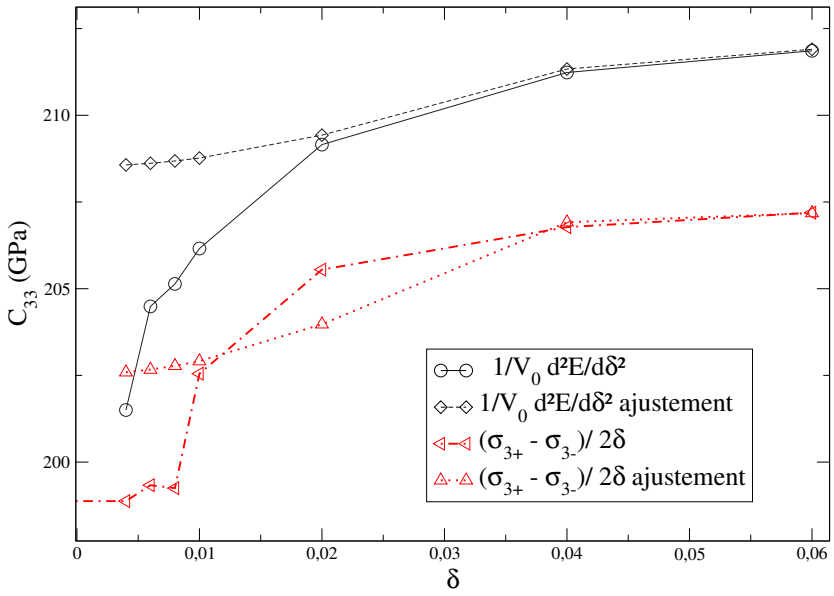


FIG. 7.3 – Ti α - C_{33} (GPa) en fonction de la déformation par allongement suivant z (3.21). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

Sur la fig. 7.3 on constate que la méthode par différences finies de l'énergie dévie de la méthode par ajustement de l'énergie pour $\delta < 0.02$. $\delta = 0.02$

est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de l'énergie. La méthode par différences finies de la contrainte dévie de la méthode par ajustement de la contrainte pour $\delta < 0.04$. $\delta = 0.04$ est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de la contrainte, cependant cette valeur est élevée et entraîne la prise en compte des termes d'ordres plus élevés : le calcul par la contrainte est donc moins précis pour cette déformation.

La méthode des contraintes permet aussi d'obtenir C_{13} (cf. fig. 7.6 et tab. 7.1 C_{13} directe). La connaissance de $2C_{13} + C_{33}$ par la dilatation et de C_{33} par l'allongement suivant z permet de faire une nouvelle évaluation de C_{13} (cf. fig. 7.6 et tab. 7.1 C_{13} indirecte).

Pour choisir la valeur finale du C_{33} nous avons fait la moyenne entre la méthode par ajustement de l'énergie et la méthode par ajustement de la contrainte, ce qui nous donne $C_{33} = 205.5 \pm 3$ GPa. Si nous voulons nous passer des méthodes par ajustement, nous faisons la moyenne entre la méthode par différences finies de l'énergie et la méthode par différences finies de la contrainte pour le δ de référence 0.02. Ceci nous donne 207.4 ± 2 GPa. Nous constatons donc que le fait de prendre un δ non optimum induit une erreur qui reste dans la barre d'erreur du calcul par ajustement.

Allongement suivant x

L'allongement suivant x est effectué en imposant un déplacement interne nul (7.28).

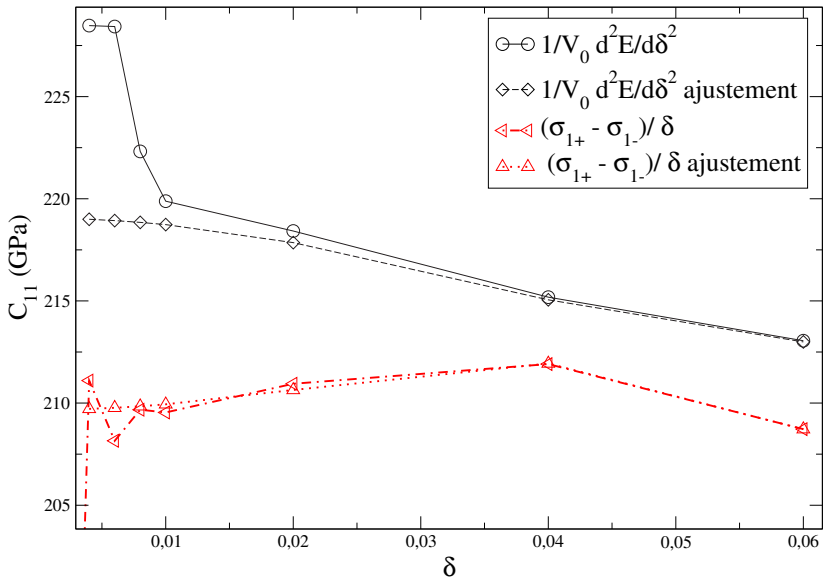


FIG. 7.4 – Ti α - C_{11} (GPa) en fonction de la déformation par allongement suivant x (3.22). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

Les méthodes par différences finies dévient des méthodes par ajustement pour $\delta = 0.01$ (fig. 7.4), qui est donc le δ optimum pour les deux méthodes par différences finies.

Avec cette déformation on peut calculer C_{13} de plusieurs manières. D'une part, la méthode des contraintes pour l'allongement suivant x permet d'obtenir C_{13} (cf. fig. 7.6 et tab. 7.1 C_{13} directe). D'autre part, nous pouvons combiner la connaissance de B_V, C_{12} et C_{33}, avec la connaissance de C_{11} pour faire une nouvelle évaluation de C_{13} (cf. fig. 7.6 et tab. 7.1 C_{13} indirecte).

De la même manière la méthode des contraintes permet aussi d'obtenir C_{12} (cf. fig. 7.5 et tab. 7.1 ligne C_{12} directe) et la connaissance de $C_{11} + C_{12}$ par l'allongement suivant xy et de C_{11} par l'allongement suivant x permet de faire une nouvelle évaluation de C_{12} (cf. fig. 7.5 et tab. 7.1 ligne C_{12} indirecte).

Pour choisir la valeur finale du C_{11} nous avons fait la moyenne entre la méthode par ajustement de l'énergie et la méthode par ajustement de la contrainte, ce qui nous donne 214.6 $\pm$5 GPa. Si nous voulons nous passer des méthodes par ajustement, nous faisons la moyenne entre la méthode par différences finies de l'énergie et la méthode par différences finies de la contrainte pour le δ de référence 0.02. Ceci nous donne 214.7 $\pm$4 GPa.

Nous pouvons maintenant décider des valeurs finales de C_{12} et C_{13}. Par la moyenne sur les ajustements, nous trouvons $C_{12} = 75.5 \pm 4$ et $C_{13} = 95.0 \pm 1.5$. Pour les différences finies, nous disposons de beaucoup plus de valeurs. Nous effectuons donc la moyenne sur les valeurs les plus extrêmes obtenues par différences finies – sans tenir compte de la méthode standard, qui est plus imprécise. Ce qui donne $C_{12} = 75.9 \pm 3$ et $C_{13} = 95.8 \pm 2$ Gpa.

Dans tous les cas, nous constatons donc que le fait de prendre un δ non optimum pour la méthode par différences finies induit une erreur qui reste dans la barre d'erreur du calcul par ajustement.

Avec l'allongement suivant x, nous obtenons aussi une évaluation de d par la force (cf. équation (7.24), fig. 7.11 et tab. 7.3).

Cisaillement

Nous trouvons sur la figure fig. 7.7, que le comportement non quadratique est ici très faible (pas d'écart significatif par rapport au polynôme d'ordre 2 jusqu'à $|\delta| > 0.06$), ceci est dû au fait que le terme d'ordre 3 est nul par symétrie. De même nous constatons sur la fig. 7.8 que l'imprécision due à la convergence est plus faible que dans les autres cas.

Sur la fig. 7.3 on constate que la méthode par différences finies de l'énergie dévie de la méthode par ajustement de l'énergie pour $\delta < 0.02$. $\delta = 0.02$ est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de l'énergie. La méthode par différences finies de la contrainte dévie de la méthode par

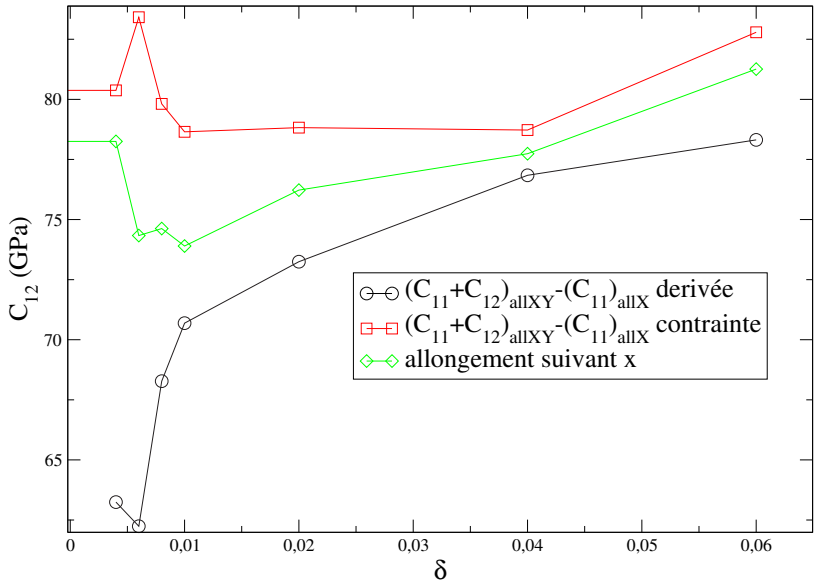


FIG. 7.5 – Ti α - C_{12} (GPa) en fonction de la déformation.

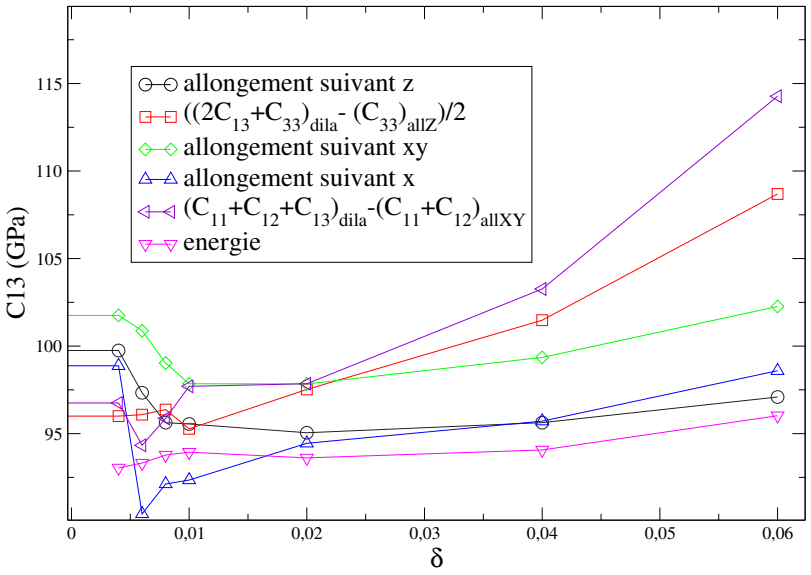


FIG. 7.6 – Ti α - C_{13} (GPa) en fonction de la déformation.

ajustement de la contrainte pour $\delta < 0.01$, $\delta = 0.01$ est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de la contrainte.

Comme précédemment, nous faisons la moyenne sur les ajustements ($C_{44} = 38.6 \pm 0.6$ GPa) et sur les différences finies ($C_{44} = 38.3 \pm 0.3$ GPa),

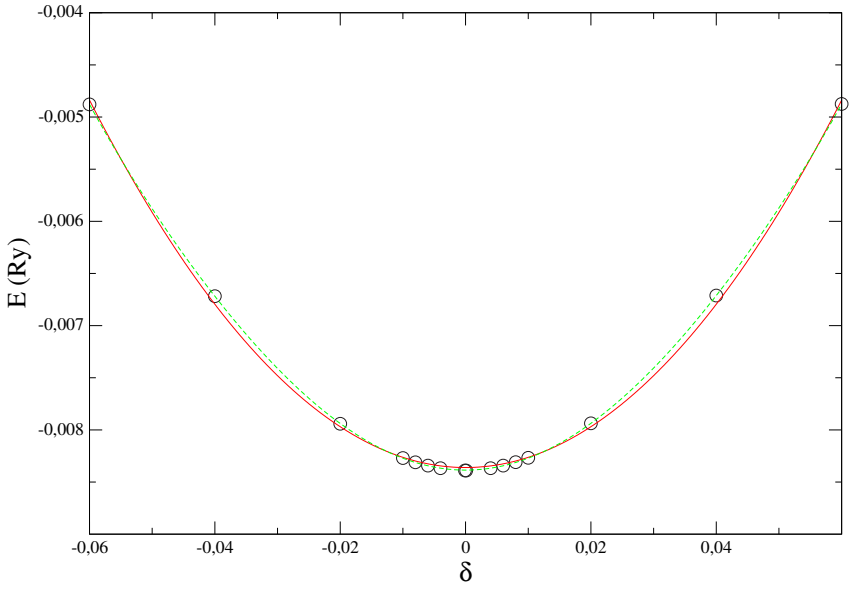


FIG. 7.7 – Ti α - énergie totale LDA (Ry) en fonction de la déformation par cisaillement (3.23) : *Cercles noirs* : calcul LDA, *Trait rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

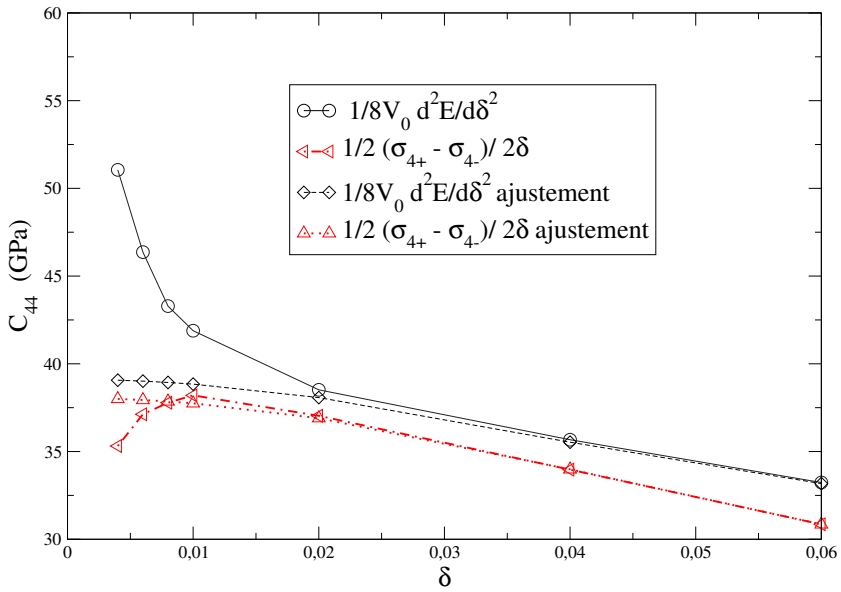


FIG. 7.8 – Ti α - C_{44} (GPa) en fonction de la déformation par cisaillement (3.23). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

l'accord entre les deux méthodes est toujours excellent. Comme le comportement non quadratique est très faible, la méthode standard donne pour cette déformation une valeur en bon accord avec les autres méthodes, ce qui n'est pas le cas pour les autres déformations.

Déplacement interne suivant y

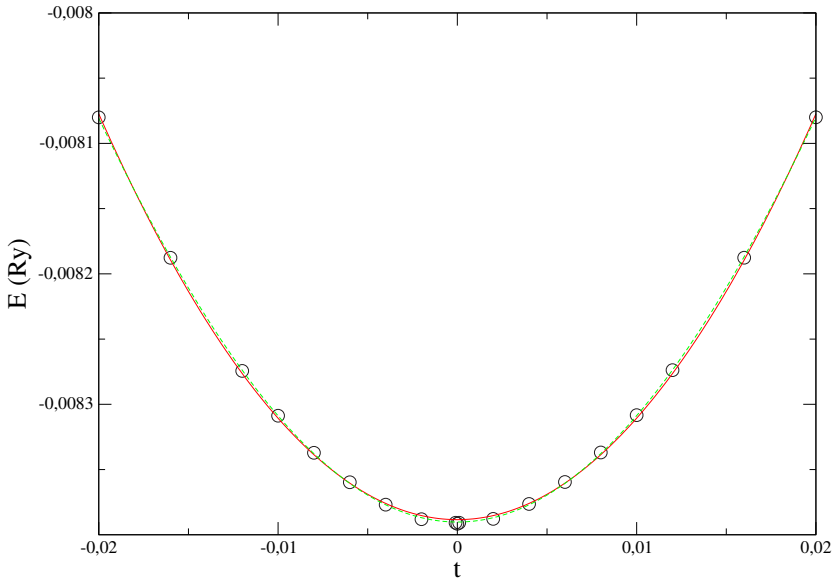


FIG. 7.9 – Ti α - énergie totale LDA (Ry) en fonction t pour un déplacement interne suivant y (7.25) : *Cercles noirs* : calcul LDA, *Trait rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

L'écart par rapport au comportement non quadratique est ici très faible (fig. 7.9), car le terme d'ordre 3 dans le développement de l'énergie est nul par symétrie. Comme dans le cas du cisaillement, nous avons donc une bonne précision pour la méthode standard. Nous constatons (fig. 7.10) que $t = 0.01$ est le t optimum pour la méthode par différences finies de l'énergie et $t = 0.006$ est le t optimum pour la méthode par différences finies de la force. Pour l'évaluation de d (fig. 7.11) $\delta = 0.02$ est la valeur optimum pour l'évaluation par la force, et $t = 0.006$ pour l'évaluation par la contrainte. $\delta = 0.02$ est déjà notre valeur de référence pour les déformations, nous choisissons $t = 0.01$ comme valeur de référence pour les déplacements internes.

La moyenne sur les ajustements nous donne $e_{11} = 2.00 \pm 0.01$ GPa/Bohr^2 et la moyenne sur les différences finies $e_{11} = 1.95 \pm 0.03$ GPa/Bohr^2 (tab. 7.2). Nous avons donc une petite perte de précision par la méthode des différences

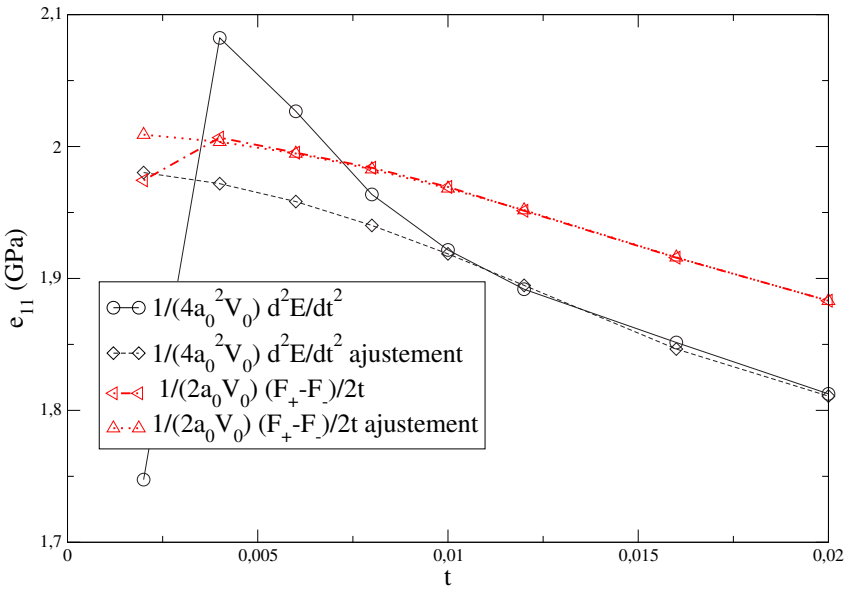


FIG. 7.10 – Ti α - e_{11} en fonction t pour le déplacement interne suivant y (7.26) et (7.27).

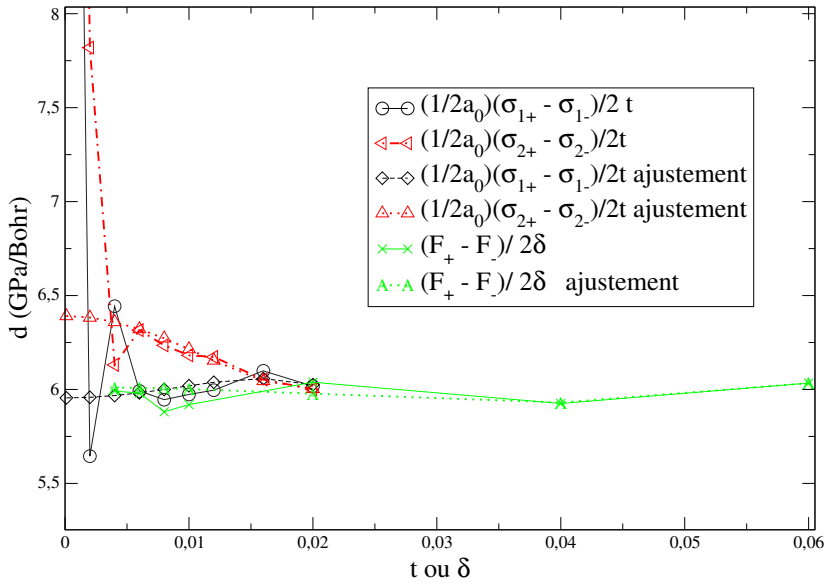


FIG. 7.11 – Ti α - d en fonction de t pour le déplacement interne suivant y (7.26) ou de δ pour la déformation par allongement suivant x (7.24).

finies, puisque la valeur n'est pas dans la barre d'erreur de l'ajustement. L'écart reste cependant tout à fait acceptable.

Pour d, nous avons fait la moyenne sur les valeurs les plus extrêmes. Les ajustements donnent $d = 6.18 \pm 0.2$ GPa/Bohr et les différences finies $d = 6.08 \pm 0.1$ GPa/Bohr (tab. 7.3), donc pour d nous n'avons pas de perte de précision.

e_{11} correspond à un phonon optique transverse de centre de zone de fréquence 127 cm^{-1}. Nous avons donc $C^{int} = \frac{d^2}{e_{11}} = 19.1$.

Nous avons aussi calculé e_{33}, pour déterminer entièrement les tenseurs des constantes élastiques internes, bien qu'il ne soit pas nécessaire pour calculer les constantes élastiques totales. Les détails des calculs sont présentés en annexe D.

TAB. 7.2 – Ti α - e_{11} et phonon optique correspondant à un déplacement interne suivant y (7.26). $t = 0.01$ pour les différences finies et $t = 0.006$ pour la méthode standard.

		Méthode énergie		Méthode force		
	figure	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
e_{11} (GPa/Bohr^2)	7.10	1.92	1.98	1.97	2.01	1.97
$\omega_\Gamma^{TO} = \frac{\rho_0}{4} e_{11}^2$ (cm^{-1})		125	127	127	128	126

TAB. 7.3 – Ti α - d pour un déplacement interne suivant y (7.26) et un allongement suivant x (7.24). $\delta = 0.02$ pour les différences finies sur la contrainte, $t = 0.01$ pour les différences finies sur la force. Pour la méthode standard $t = 0.006$ pour la force et $\delta = 0.01$ pour la contrainte.

(GPa/Bohr)	figure	diff. finies	ajustement	standard
d par σ_1	7.11	5.97	5.96	6.57
d par σ_2	7.11	6.18	6.39	6.03
d par la force	7.11	6.04	6.01	5.98

7.2.3 Comparaison avec l'expérience

Nous disposons pour la phase α de mesures des constantes élastiques très précises et à très basses températures [60]. Une autre mesure des constantes élastiques expérimentales de la phase α est donnée dans la référence [144], mais la gamme de températures étudiées est au-dessus de la température ambiante. Elle est en très bon accord avec les mesures de l'article [60] pour

TAB. 7.4 – Valeurs des constantes élastiques pour la phase α (GPa) avec et sans la contribution du déplacement interne. Les modules de rigidité sont calculés à partir des constantes élastiques ((B.19) et (B.18)).

GPa	Exp à 4K [60]	Calcul LDA	Calcul avec C^{int}
B_V	109.97	129.52 (18%)	
B_R	109.96	129.45 (18%)	
C_{11}	176.1	214.6 ±5	-> 195.5 (11%)
C_{12}	86.9	75.5 ±3	-> 94.6 (9%)
C_{13}	68.3	95.0 ±1.4 (38%)	
C_{33}	190.5	205.5 ±3 (8%)	
C_{44}	50.8	38.6 ±0.6 (-24 %)	
C_{66}	44.6	69.6	-> 50.5 (13 %)
cm^{-1}	Exp à 295K [143]	Calcul LDA	
ω_Γ^{TO}	136.8	127 ±0.7 (-7 %)	
ω_Γ^{LO}	184.8	204 ±3 (+10 %)	

les valeurs à température ambiante, et dévie légèrement pour les plus hautes températures.

A l'exception de B, C_{13} et C_{44} nous obtenons un bon accord avec les valeurs expérimentales (tab. 7.4), l'erreur maximale étant de 13 %. Les constantes B, C_{13} et C_{44} sont connues avec une précision élevée. Les erreurs obtenues ne sont donc pas imputables à la précision du calcul, mais à la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée. Nous confirmerons au § 7.6 que c'est bien la LDA, qui est responsable de cet écart.

A notre connaissance, ceci est la première évaluation des constantes élastiques de la phase α du titane en DFT-LDA. Le seul calcul *ab initio* évaluant les constantes élastiques de la phases α a été réalisé en DFT-GGA. Nous présenterons cette référence au § 7.6.

Les constantes élastiques internes de la phase α n'ont jamais été calculées de manière *ab initio* à notre connaissance. Nous constatons que celles-ci sont importantes car elles donnent une correction dans le bon sens et jusqu'à 38 % de la valeur finale (pour C_{66}). Des calculs en liaison forte donnent une estimation de la contribution des constantes élastiques internes plus élevée (52 à la place de 19.1 GPa [73]). Les constantes élastiques internes de la phase α ne peuvent donc pas être négligées.

Nous avons vérifié que dans nos calcul la phase α est mécaniquement stable (eq. (3.17) et (3.18)).

7.3 Résultats DFT-LDA sur la phase β

Les résultas des différentes méthodes présentées au § 7.1.3 sont rassemblés dans tab. 7.5. Toutes les figures permettant l'étude du protocole sont rassemblées en annexe E.

7.3.1 Etat fondamental de référence

La maille de la phase β est décrite par le seul paramètre a. L'énergie est minimum pour $a_0 = 5.97$ Bohr. Cet état sera dans toute la suite l'état de référence pour lequel le tenseur des déformations ε est nul. Ceci correspond à une pression résiduelle de -0.33 kbar causée par l'incertitude sur le tenseur des contraintes due à la convergence en point **k** et en énergie de cutoff. Cette incertitude sur le tenseur des contraintes nous permet d'estimer l'incertitude sur le paramètre de maille en regardant à quel paramètre de maille le tenseur est nul (inférieur à 0.01 kbar) : l'incertitude sur a est de 0.007 %.

7.3.2 Etude du protocole de calcul

TAB. 7.5 – Ti β - Constantes élastiques. La deuxième colonne donne la déformation imposée dans le calcul et la troisième colonne donne la figure où le protocole de calcul a été étudié. $\delta = 0.02$ pour les méthodes par différences finies et $\delta = 0.01$ pour la méthode standard.

(GPA)			Méthode énergie		Méthode contrainte		
	déformation	figure	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
B	dilatation (3.26)	E.2	121.0	121.9	121.2	119.8	115.8
C_{11}	allongement	E.3	122.8	125.9	117.1	109.8	106.6
C_{12} directe	(3.27)	E.5			120.8	123.9	131.0
C_{12} indirecte		E.5	120.0	119.9	123.3	125.9	120.4
C_{44}	cisaillement (3.28)	E.7	27.5	26.8	29.4	28.5	30.3

L'allongement (3.27) permet d'obtenir C_{12} par la méthode des contraintes (cf. fig. E.5 et tab. 7.5 ligne C_{12} direct). Nous pouvons aussi évaluer indirectement C_{12} à partir de la connaissance de B_V et de C_{11} (cf. fig. E.5 et tab. 7.5 ligne C_{12} indirecte), ce qui nous permet de contrôler la cohérence de nos résultats.

La bonne cohérence de nos résultats par rapport à la méthode standard montre le gain en précision obtenu (tab. 7.5).

Pour choisir la valeur finale du module de rigidité nous avons fait la moyenne entre la méthode par ajustement de l'énergie et la méthode par ajustement de la contrainte, ce qui nous donne $B_V = 120.4 \pm 0.5$ GPa. Si nous voulons nous passer des méthodes par ajustement, nous faisons la moyenne entre la méthode par les différences finies de l'énergie et la méthode par différences finies de la contrainte. Ceci nous donne $B_V = 121.5 \pm 0.7$ GPa. Nous procédons de même pour la valeur de C_{44}, ce qui nous donne $C_{44} = 27.7 \pm 1$ GPa par ajustement et $C_{44} = 28.5 \pm 1$. Notre protocole de calcul par les différences finies donne donc un écart très faible par rapport au protocole de calcul par ajustement.

Les valeurs de C_{11} et C_{12} sont dispersées selon les méthodes, pour choisir les valeurs finales nous allons faire un calcul mieux convergé. La marge d'erreur est plus importante que la différence $C_{11} - C_{12}$ car suivant la méthode utilisée, on trouve $C_{11} - C_{12} < 0$ ou > 0. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la stabilité mécanique de la phase β. Nous reviendrons sur cette question au §7.3.3, où nous avons mieux convergé les calculs.

7.3.3 Cisaillement pur

Nous venons de voir que la précision du calcul n'est pas suffisante pour déterminer si la phase β est stable ou non. Afin de déterminer le signe de $C_{11} - C_{12}$, on peut effectuer la déformation dont la réponse donne $C_{11} - C_{12}$. Cette déformation s'appelle un cisaillement pur par opposition au cisaillement que nous avons déjà défini (le cisaillement que nous avons déjà défini (3.28) s'appelle aussi cisaillement simple). Cette déformation est définie par :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1+\delta) \\ X_2 = x_2(1-\delta) \\ X_3 = x_3 \\ E = V_0(C_{11} - C_{12})\delta^2 \end{array} \qquad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ -\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} - C_{12})\delta \\ -(C_{11} - C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.36}$$

On constate (fig. 7.12 carrés) que la courbe présente des oscillations, et que pour les grandes valeurs de δ, moins affectées par le bruit numérique, la courbure est négative. Si nous effectuons un calcul plus convergé (en point **k** et énergie de coupure), nous constatons que ces oscillations disparaissent (fig. 7.12 cercles). On constate beaucoup plus clairement la présence du bruit numérique dans le calcul moins convergé, si l'on observe l'évolution de la contrainte (fig. 7.13) en fonction de la déformation.

L'idée de changer la déformation pour obtenir $C_{11} - C_{12}$, ne permet donc pas de régler notre problème d'imprécision. Seul un calcul mieux convergé nous permet de gagner la précision nécessaire à l'évaluation de $C_{11} - C_{12}$ et de conclure sur l'instabilité de la phase β.

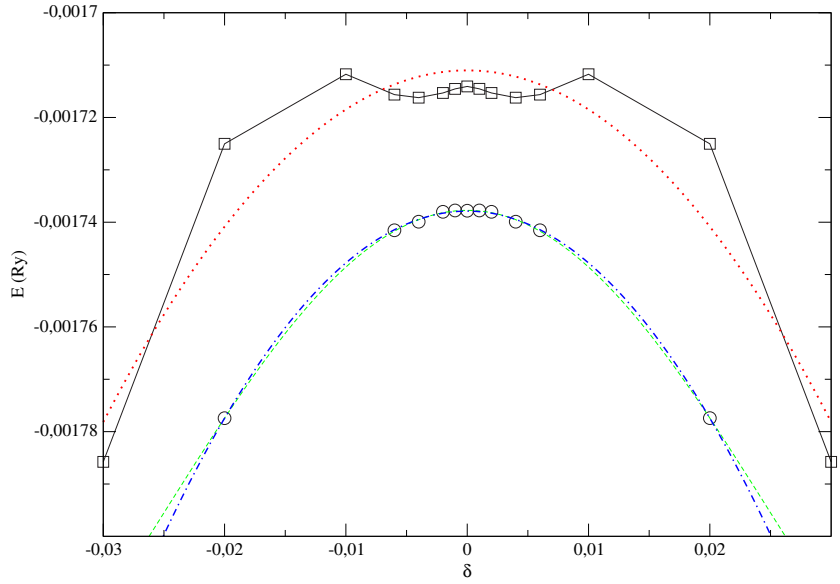


FIG. 7.12 – Ti β - énergie totale LDA (Ry) en fonction de la déformation pour un cisaillement pur (7.36), *Carrés noir* : calcul à 350 Ry avec une grille de $14 \times 14 \times 14$ points $\mathbf{k}$, *Pointillé Rouge* ajustement par un polynôme d'ordre 2. *Cercles noirs* : calcul à 500 Ry avec une grille de $20 \times 20 \times 20$ points $\mathbf{k}$, *Tiret mixte bleu* ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tiret vert* ajustement par un polynôme d'ordre 4.

Comme le calcul est beaucoup plus lourd, nous n'avons calculé que quelques points, ce qui ne nous permet pas d'ajuster la contrainte, car elle est encore très bruitée. La connaissance de $C_{11} - C_{12}$ et de B nous permet de déduire une nouvelle estimation de C_{11} et C_{12} (cf. tab. 7.6, C_{11} indirecte et C_{12} indirecte). Pour obtenir la valeur finale de $C_{11} - C_{12}$, nous avons fait la moyenne entre les deux valeurs les plus extrêmes des différents calculs de tab. 7.6, –sans tenir compte de la méthode standard–, et nous obtenons $C_{11} - C_{12} = -12.2 \pm 3$ GPa. Nous avons effectué de la même manière la moyenne sur les valeurs indirectes de C_{11} et C_{12}, ce qui donne $C_{11} = 112.5 \pm 2$ GPa et $C_{12} = 125.4 \pm 2$ GPa.

7.3.4 Comparaison avec l'expérience

Nous ne disposons pour la phase β que des constantes élastiques à hautes températures, les mesures au dessus de la température de transition montrent une très faible dépendance des constantes élastiques avec la température, mais d'un autre côté les constantes élastiques de la phase α évoluent de 20% à 40 % entre 1073 K et 4 K, sauf pour C_{12} qui est quasiment

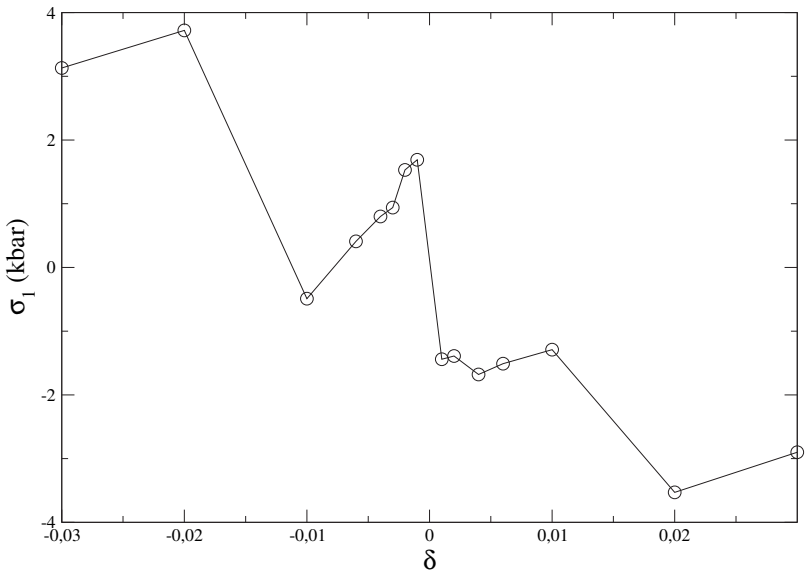


FIG. 7.13 – Ti β - Contrainte (1 kbar = 0.1 GPa) en fonction de la déformation pour un cisaillement pur (7.36). *Cercles noirs* : calcul à 350 Ry avec une grille de 14x14x14 points **k**.

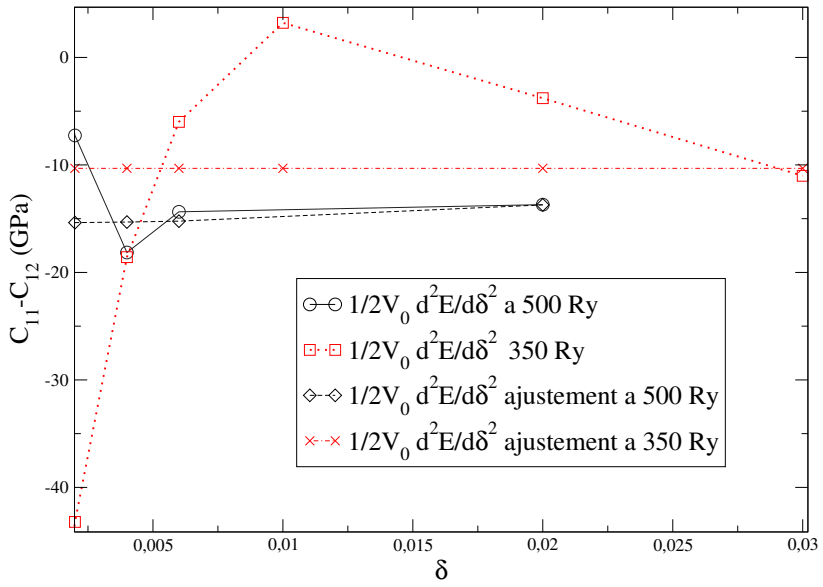


FIG. 7.14 – Ti β - $C_{11} - C_{12}$ (GPa) en fonction de la déformation pour un cisaillement pur (7.36). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

TAB. 7.6 – Ti β - Constantes élastiques obtenues par un cisaillement pur (7.36) pour un calcul à $E_{cutoff} = 500$ Ry et une grille de $20 \times 20 \times 20$ points **k**.

(GPA)		Méthode énergie		Méthode contrainte			
	figure	diff. finies	ajustement sur σ_1	diff. finies sur $-\sigma_2$	diff. finies sur σ_1	standard sur $-\sigma_2$	standard
$C_{11} - C_{12}$	7.14	-13.7	-15.4	-9.0	-10.6	-8.8	-10.1
C_{11} indirecte		111.8	111.6	115.2	113.1	110.0	109.1
C_{12} indirecte		125.5	127.0	124.2	123.7	118.8	119.2

TAB. 7.7 – Valeurs des constantes élastiques pour la phase β en GPa, en gras les valeurs expérimentales que nous avons choisies comme référence. Le module de rigidité est calculé à partir des constantes élastique (B.22).

(GPa=	Exp à 1020 ° C phonons[145]	Exp à 1000 ° C extrapolé à 0% Cr [116]	Exp à 1000 ° C [144]	LDA
$B_V = B_R$	118	**89.7**	87.7	120 ±1 (35 %)
C_{11}	134	**99**	97.7	112 ±2 (13 %)
C_{12}	110	**85**	82.7	125 ±2 (47 %)
C_{44}	36	**33.6**	37.5	28 ±1 (-18 %)

TAB. 7.8 – Valeurs théoriques des constantes élastiques pour la phase β. PW signifie calcul en ondes planes avec pseudopotentiel et LMTO signifie linear muffin-tin orbital.

(GPa)	LDA PW [146]	LDA LMTO [3]	LDA PW ce travail
C_{11}	120		112 ±2 (13 %)
C_{12}	140		125 ±2 (47 %)
C_{44}	20	35.8	27.5 ±1 (-18 %)

constant et C_{66} qui évolue de plus de 70 % [60]. De plus, on constate une différence importante entre les valeurs en référence [145] et les 2 autres expériences. Cependant dans [144, 147] les constantes élastiques sont mesurées sur un échantillon polycristallin. Pour remonter aux constantes élastiques du monocristal, il faut estimer la valeur d'un paramètre qui est essentiellement donnée dans la référence [116]. Comme les 2 expériences [144] [116] sont bien concordantes, nous adopterons les valeurs de [116] comme réfé-

rence.

L'incertitude due à l'effet de la température est importante. C'est pourquoi il est difficile de conclure si l'écart que nous observons entre l'expérience et la théorie (tab. 7.7) vient des valeurs expérimentales ou des valeurs théoriques. L'accord avec les précédents travaux théoriques pour les constantes élastiques théoriques n'est pas très bon (tab. 7.8), ceci peut être dû à une mauvaise convergence de la base, les auteurs de [146] utilisant une énergie de coupure très basse (40 Ry), or nous avons vu que les constantes élastiques C_{11} et C_{12} convergent très lentement (§ 7.3.3).

Nos calculs prédisent la phase β comme une phase mécaniquement instable à 0 K (3.25), ce qui est confirmé par d'autres calculs *ab initio* [3, 146] et .

7.4 Résultats DFT-LDA sur la phase ω

Les constantes élastiques de la phase ω s'obtiennent de la même manière que celles de la phase α. L'analyse est donc tout à fait semblable et nous présenterons donc seulement les résultats. Pour la phase α nous avons vu que le point $\delta = 0.02$ pour la méthode des contraintes présente parfois des écarts importants entre la méthode par ajustement et la méthode des différences finies. Pour la phase ω ce problème ne se présente pas.

7.4.1 Etat fondamental de référence

La maille de la phase ω est décrite par deux paramètres de mailles a et c/a. L'énergie est minimum pour $a_0 = 8.407$ Bohr et $c_0/a_0 = 0.6204$, qui sera dans toute la suite l'état de référence pour lequel le tenseur des déformation ε est nul. Ceci correspond à un tenseur des contraintes résiduelles diagonal, avec $\sigma_1 = \sigma_2 = 2.06$ kbar et $\sigma_3 = -2.64$ kbar, donc une pression résiduelle de 0.50 kbar. Cet écart au tenseur nul est causé par l'incertitude sur le tenseur des contraintes due à la convergence en point $\mathbf{k}$ et en nombre d'ondes planes. Cette incertitude sur le tenseur des contraintes nous permet d'estimer l'incertitude sur le paramètre de maille en regardant à quel paramètre de maille le tenseur est nul (inférieur à 0.01 kbar) : l'incertitude sur les paramètres de maille est de 0.24 %.

7.4.2 Etude du protocole

Nous constatons que les valeurs que nous obtenons par notre protocole sont en bonne cohérence les unes avec les autres, ce qui n'est pas le cas de la méthode standard (tab. 7.9). Pour choisir la valeur finale des constantes élastiques, nous procédons comme pour la phase α. Les résultats obtenus en faisant la moyenne sur les valeurs obtenues par ajustements ou par différences finies sont présentés dans tab. 7.10. Nous constatons, comme pour

TAB. 7.9 – Ti ω - Constantes élastiques. La deuxième colonne donne la déformation imposée dans le calcul. $\delta = 0.02$ pour les méthodes par différences finies et $\delta = 0.01$ pour la méthode standard.

(GPa)		Méthode énergie		Méthode contrainte		
	déformation	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
B_V	dilatation(3.19)	130.5	130.3	132.0	131.2	123.5
$C_{11}+C_{12}+C_{13}$				384.5	383.5	361.6
$2C_{13}+C_{33}$				415.7	413.5	388.3
$C_{11}+C_{12}$	allongement	311.1	310.3	315.1	313.8	304.9
C_{13} directe	suivant xy (3.20)			68.2	68.5	64.8
C_{13} indirecte				71.0	69.7	56.7
C_{33}	allongement	269.7	269.6	277.7	276.8	269.4
C_{13} directe	suivant z (3.21)			69.9	70.5	68.1
C_{13} indirecte				69.0	68.4	59.5
C_{11}	allongement	214.8	213.5	220.6	221.6	216.1
C_{12} directe	suivant x (3.22)			94.2	91.1	87.3
C_{12} indirecte		96.3	96.8	94.5	92.2	88.8
C_{13} directe				67.2	68.4	68.2
C_{13} indirecte		70.7	70.7	70.7	69.0	58.1
C_{44}	cisaillement(3.28)	55.9	57.1	55.5	57.9	57.3

TAB. 7.10 – Ti ω - Constantes élastiques obtenues avec le protocole par ajustement ou le protocole par différences finies.

(GPa)	ajustement	diff. finies
B_V	130.7 $\pm$0.4	131.3 $\pm$0.7
$C_{11}+C_{12}$	312.0 $\pm$2	313.1 $\pm$2
C_{33}	273.2 $\pm$4	273.7 $\pm$4
C_{11}	217.6 $\pm$4	217.7 $\pm$3
C_{12}	94.0 $\pm$3	95.3 $\pm$1
C_{13}	69.5 $\pm$1	69.0 $\pm$2

la phase α et β, la faible différence entre le protocole par ajustement et le protocole par différences finies. Généralement ces différences sont même inférieures à la barre d'erreur sur le calcul. Nous avons donc validé notre protocole de calcul par différences finies sur trois phases de structures cristallographiques très différentes.

Les valeurs que nous obtenons avec le protocole par ajustement seront nos valeurs de référence par la suite.

7.4.3 Contribution des constantes élastiques internes

Les détails des calculs sont donnés en annexe D. Nous trouvons $d = 3.0 \pm 0.2$ GPa/Bohr et $e_{11} = 3.15 \pm 0.3$ GPa/Bohr^2 (e_{11} correspond à un phonon optique transverse de centre de zone de fréquence 158 cm^{-1} $\pm$7). On a donc $C^{int} = \frac{d^2}{e_{11}} = 2.86$ GPa. La correction due aux constantes élastiques internes est donc très faible pour la phase ω, contrairement à ce qui est trouvé pour la phase α.

7.4.4 Résultats

A notre connaissance, il n'existe pas de référence expérimentale sur les constantes élastiques de la phase ω. Ceci est la première évaluation des constantes élastiques de la phase ω du titane en DFT-LDA.

L'effet des constantes élastiques internes pour la phase ω est beaucoup plus faible que pour la phase α. Les constantes élastiques de la phase ω sont assez proches des constantes élastiques de la phase α, sauf pour C_{13}, C_{33} et C_{44}. C_{13} et C_{44} sont les constantes les plus éloignées des valeurs expérimentales pour la phase α et on constate (tab. 7.11), que les valeurs de la phase ω sont plus proches des valeurs expérimentales, ce qui n'est pas le cas pour C_{33}.

Nous avons vérifié que la phase ω est bien prédite mécaniquement stable par nos calculs (3.17) et (3.18).

TAB. 7.11 – Constantes élastiques de la phase ω (GPa). Les modules de volumes sont calculés à partir des constantes élastique ((B.19) et (B.18)). Les fréquences des phonons sont données cm^{-1} (deux dernières lignes).

ω	calcul LDA	calcul avec C^{int}
B_V	130.56	
B_R	130.20	
C_{11}	218 $\pm$4	-> 215
C_{12}	94 $\pm$3	-> 97
C_{13}	69.5 $\pm$1	
C_{33}	273 $\pm$4	
C_{44}	57 $\pm$1	
C_{66}	62	-> 59
$\omega_{\Gamma 1}^{TO}$	158 $\pm$7	
$\omega_{\Gamma 1}^{LO}$	113 $\pm$4	

7.5 Conclusion sur le protocole de calcul

Le protocole utilisant l'ajustement est généralement le plus précis, par contre il est assez coûteux, puisqu'il faut évaluer l'énergie et la contrainte pour plusieurs valeurs de δ (ou de t).

Le protocole utilisant les différences finies est beaucoup moins coûteux car il ne nécessite que l'évaluation de 2 points et la perte de précision par rapport à l'ajustement est quasiment inexistante, car l'erreur due au choix du δ est du même ordre que l'erreur due à la convergence de la base.

Le croisement des résultats obtenus sur l'énergie et la contrainte ou la force, permet d'estimer l'erreur commise dans le calcul. C'est donc une manière très précise de faire le calcul. En plus de fournir les barres d'erreurs, notre protocole permet aussi un gain important de précision par rapport à la méthode standard [77] , et nécessite seulement le calcul d'un point supplémentaire.

7.6 Résultat DFT-GGA

Nous avons appliqué notre protocole de calcul par différences finies pour les trois phase du titane en GGA. Nous avons choisi $\delta = 0.02$ pour les déformations et $t = 0.006$ pour le déplacement interne. Nous obtenons une contribution des constantes élastiques internes très semblable au cas de la LDA : $C^{int} = 19.8$ GPa.

Nous constatons tab. 7.12 que la GGA améliore de manière systématique l'accord par rapport à l'expérience. L'accord avec les valeurs expérimentales est maintenant excellent, sauf pour C_{13} et C_{44}, où il reste plus mauvais comme en LDA. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs récentes des articles [79, 148]. Cependant les auteurs de la référence [79] ont négligé la contribution des déplacements internes et les auteurs de [148] ne précisent pas si ils l'ont pris en compte ou pas. Nous devrions donc avoir un écart plus important (de 20 GPa environ) entre nos valeurs pour C_{11}, C_{12} et C_{66} et les valeurs de ces articles. Pour les valeurs des constantes élastiques de la phase ω (tab. 7.14) l'accord avec les résultats très récents de la référence [148] est très bon sauf C_{13}. Une raison possible de ces écarts vient du traitement des électrons de semi-cœur qui ne sont pas pris dans la valence dans les calculs de la référence [148].

La supériorité de la GGA n'est pas surprenante car la LDA commet une erreur de 3% sur le paramètre de maille, alors que l'erreur de la GGA est inférieur à 1%. 3% d'erreur sur un paramètre de maille donne une erreur de 9% sur le volume, alors que l'erreur de la GGA sur le volume reste de 1%. Nous voulons souligner que la cause principale de l'écart que nous observons sur les constantes élastiques est l'écart en volume entre les 2 types de calculs : si nous corrigeons le volume de la LDA en multipliant les constantes

TAB. 7.12 – Comparaison des valeurs des constantes élastiques de la phase α en LDA et GGA avec pseudopotentiel (PW), en GGA avec PAW (Projector Augmented-Wave method [35]) et FLAPW (Full-potential Augmented Plane Wave) et en liaisons fortes (LF). Entre parenthèses, l'écart à l'expérience. Quand la contribution des constantes élastiques internes est connue, nous l'indiquons. LDA Vcorr signifie que nous avons corrigé l'écart de volume entre la LDA et la GGA (voir texte).

GPa	Exp à 4K [60]	GGA PW	GGA PAW[79]	GGA FLAPW[148]
B_V	109.97	115 ±1 (5 %)	112.8 (3%)	110.9 (-0.8%)
C_{11}	176.1	181 ±2 (3 %)	171.6 (-3%)	172 (-2%)
C_{12}	86.9	84 ±2 (-3%)	85 (-2%)	82 (-6%)
C_{13}	68.3	79 ±1 (16%)	78.6 (15%)	75 (10%)
C_{33}	190.5	191 ±1 (0.3%)	187.5 (-2%)	190 (0%)
C_{44}	50.8	44 ±0.6(-13%)	39 (-23%)	45 (-11%)
C_{66}	44.6	48.5 (9%)	43.3 (-3%)	45 (0%)
C_{int}		19.8	non	?
cm^{-1}	Exp à 295K [143]	GGA PW		
ω_Γ^{TO}	136.8	141 ±1 (3%)		
ω_Γ^{LO}	184.8	183 ±0.1 (0.1%)		
GPa	LDA	LDA V Corr.	LF[148]	LF [75]
B_V	129 (17%)	120 (9%)	109 (-0.8%)	93.9 (-15%)
C_{11}	196 ±5 (11%)	181 (3%)	155 (-12%)	171 (-3%)
C_{12}	95 ±3 (9%)	88 (1%)	91 (5%)	58(-33%)
C_{13}	95 ±1.4 (38%)	88 (29%)	79 (16%)	46(-33%)
C_{33}	206 ±3 (8%)	191 (0.3%)	173 (-9%)	203 (7%)
C_{44}	39 ±0.6 (-24 %)	36 (-29%)	65 (28%)	64 (26%)
C_{66}	51 (13 %)	47 (5%)	32 (-28%)	56 (26%)
C_{int}	19.1		?	oui
cm^{-1}	LDA	LDA V Corr.		
ω_Γ^{TO}	127 ±0.7 (-7 %)	119(-13%)		
ω_Γ^{LO}	204 ±3 (+10 %)	191(+3%)		

élastiques par V_{LDA}/V_{GGA}, nous retrouvons les constantes élastiques de la GGA, sauf pour C_{44} et C_{66} de la phase α qui sont moins bien décrites que les autres constantes. L'énergétique de la LDA est donc correcte, mais pour les propriétés dépendant fortement du volume, les résultats sont dégradés par les mauvais volumes d'équilibre. Par contre, cet argument n'explique pas le changement pour les phonons. (tab. 7.14).

TAB. 7.13 – Comparaison des valeurs des constantes élastiques en LDA et en GGA pour la phase β (GPa).

GPa	Exp à 1000 ° C extrapolé à 0% Cr [116]	Calcul LDA	Calcul GGA	LDA V Corr.
$B_V = B_R$	89.7	121 ±1	107±0.1	110
C_{11}	99	112 ±2	97.5 ±0.5	101
C_{12}	85	125 ±2	118 ±9	114
C_{44}	33.6	27.5 ±1	42 ±1	25

TAB. 7.14 – Comparaison des valeurs des constantes élastiques en LDA et en GGA pour la phase ω (GPa) (PW = pseudopotentiel, FLAPW = Full-potential Augmented Plane Wave, LF = liaisons fortes). Quand la contribution des constantes élastiques internes est connue, nous l'indiquons.

ω	Calcul LDA	Calcul GGA	LDA V Corr.	GGA FLAPW[148]	LF[148]
B_V	131	115	121		
C_{11}	215 ±4	201 ±0.5	199	194	172
C_{12}	97 ±3	87 ±5	90	81	82
C_{13}	69.5 ±1	50 ±1	64	54	75
C_{33}	273 ±4	254 ±2	253	245	190
C_{44}	57 ±1	55 ±0.5	53	54	45
C_{66}	59	57	55	56.5	45
C^{int}	2.86	0		?	?
cm^{-1}					
$\omega_{\Gamma 1}^{TO}$	158 ±7		162 ±4		
$\omega_{\Gamma 1}^{LO}$	113 ±4		110 ±3		

7.7 Discussion sur le diagramme de phase

7.7.1 Statut de l'expérience

La valeur de la pression de transition $\alpha \rightarrow \omega$ à température ambiante retenue dans les articles de revue est de 2 GPa. Cependant seules 2 expériences, parmi les 10 dont nous avons connaissance, donnent une transition de pression aussi basse. L'article [114] explique ces différences importantes par le fait que la pression appliquée n'est pas hydrostatique. Quand le milieu est hydrostatique on trouve une pression de transition se situant dans

l'intervalle 10.05-15 GPa, en bon accord avec d'autres expériences ([47] 8.5 GPa, [1] 8.5 GPa). Des mesures récentes avec un milieu transmetteur de pression très hydrostatique, l'hélium, ont confirmées que la transition s'effectue entre 10.05 et 12.27 GPa [115]. La valeur retenue habituellement est donc trop basse. Nous avons donc retenu que la valeur de la pression transition de référence à la valeur de 10 GPa ±2. Pour reconstruire le reste du diagramme de phase, nous avons conservé la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ admise dans les articles de revue [40, 42, 45]. Pour les pentes des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\omega \rightarrow \beta$ nous avons aussi conservé les valeurs admises dans les articles de revue, qui se fondent sur les expériences de [47]. Pour la pente de la transition $\alpha \rightarrow \omega$, la seule expérience que nous connaissons est celle de [47]. Elle donne une pression de transition à température ambiante un peu plus faible (8.5 GPa) que la valeur de référence que nous avons choisie. Ce décalage de la pression de référence, en conservant toutes les autres pentes, conduit à une nouvelle valeur du point triple : P=11 GPa et T= 860 K. De nouvelles mesures, sous condition hydrostatique de la dépendance de la pression de transition avec la température, devraient permettre de mesurer une pente plus précise pour la transition de $\alpha \rightarrow \omega$ et en accord avec la pression de référence à température ambiante de 10 GPa. Ceci permettrait de connaître plus précisément la valeur du point triple. Avec ces nouvelles valeurs nous avons tracé un diagramme de phase corrigé fig. 7.15.

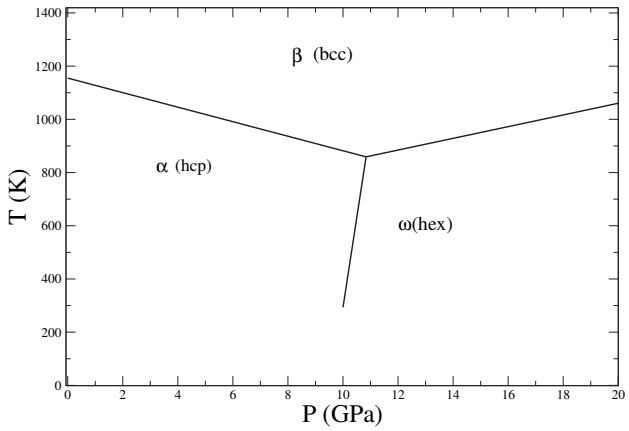


FIG. 7.15 – Diagramme de phase corrigé du titane métallique

Malgré l'incertitude sur la position du point triple nous constatons que le nouveau diagramme de phase extrapolé à T=0K ne prédit plus la phase ω la plus stable à basse température. Pour vérifier qu'aucune transition n'a lieu à basse température, nous avons fait avec Hichem Dammak, qui a étudié la transition $\alpha \rightarrow \omega$ sous irradiation [46], des mesures de paramètres de maille à basse température par rayons X. On ne constate aucune apparition de la

phase ω entre 10K et 300K, en désaccord avec les calculs récents [56] qui donnent une température de transition $\omega \rightarrow \alpha$ de 280K à pression ambiante.

Cependant il est envisageable que la phase α devienne métastable en dessous d'une certaine température, et que la barrière d'énergie soit suffisante pour empêcher la transition $\alpha \rightarrow \omega$. Un contre-argument à cette explication est donné par un article récent : les auteurs ont développé une fonction d'énergie libre ajustée sur les données expérimentales qui reproduit les transitions de phases connues ($\alpha \rightarrow \beta$ et $\alpha \rightarrow \omega$). Bien que leur valeur de la pression de transition soit prise égale à 2 GPa, la phase α y est prédite la plus stable à 0 K et non pas métastable. Augmenter la pression de transition à 10 GPa dans ces calculs stabiliserait encore plus la phase α.

Il est donc très peu probable que la phase ω soit la phase thermodynamiquement la plus stable à 0 K. Les calculs *ab initio* commettent donc une erreur sur la stabilité des phases.

Déduction de la différence d'énergie E_ω - E_α

Comme nous connaissons la pression de transition $P_{\alpha\rightarrow\omega}$ (10 GPa) et les équations d'état expérimentales, nous pouvons en déduire la différence d'énergie expérimentale entre les phases à température ambiante.

En effet, les équations d'état expérimentales nous donnent $P_\alpha(V)$ et $P_\omega(V)$. En inversant ces relations nous trouvons $V_\alpha(P_{\alpha\rightarrow\omega})$ et $V_\omega(P_{\alpha\rightarrow\omega})$. De plus $P = -\frac{dE}{dV}$. Donc par intégration nous pouvons trouver E_α et E_ω à une constante près. Or à la transition, nous avons la relation :

$$\begin{aligned} H &= E^0_\alpha + E_\alpha(V_\alpha(P_{\alpha\rightarrow\omega})) + P_{\alpha\rightarrow\omega}V_\alpha(P_{\alpha\rightarrow\omega}) \\ &= E^0_\omega + E_\omega(V_\omega(P_{\alpha\rightarrow\omega})) + P_{\alpha\rightarrow\omega}V_\omega(P_{\alpha\rightarrow\omega}) \end{aligned} \tag{7.37}$$

où la seule inconnue est $E^0_\omega - E^0_\alpha$ la différence d'énergie entre les phases à pression nulle.

Avec cette méthode nous avons déduit que $E^0_\omega - E^0_\alpha$=12.4 meV avec la référence [115] et $E^0_\omega - E^0_\alpha$=13.5 meV avec la référence [114]. Ces deux valeurs sont en bon accord malgré des équations d'état assez différentes entre elles. Elles nous donnent donc une bonne idée de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les phases α et ω.

7.7.2 Contribution de l'énergie de point zéro à la stabilité des phases

L'énergie de point zéro peut contribuer de manière significative à la différence d'énergie entre 2 phases [149] et même renverser l'ordre relatif des phases dans le cas du graphite et du diamant [150]. Cependant l'énergie de point zéro est importante pour les atomes légers comme le carbone et plus faible pour les atomes lourds comme Ti. Pourtant la différence d'énergie de

point zéro pour Sn contribue à hauteur de 30 % à la différence d'énergie totale [149].

Nous n'avons de valeur expérimentale de l'énergie de point zéro pour aucune des 3 phases du titane. Une approche théorique s'impose donc. Comme les calculs d'énergie de point zéro avec les calculs *ab initio* sont des calculs très lourds, nous avons décidé d'évaluer de manière moins fine la contribution de l'énergie de point zéro à la stabilité des phases du titane, afin de savoir si cette contribution était importante à prendre en compte. Pour cela nous avons appliqué la méthode expliquée au § 3.5.

Energie de point zéro de la phase β

La phase β est mécaniquement instable à 0 K par les calculs *ab initio*, il n'est donc pas pertinent d'évaluer sa température de Debye à partir des constantes élastiques *ab initio*. Nous pouvons évaluer cependant sa température de Debye à partir des valeurs expérimentales des constantes élastiques à 1000 $^\circ$ C [144]. Ce qui nous donne une température de Debye de 261K, qui correspond à une énergie de 25 meV.

Comme les constantes élastiques sont connues seulement à une température élevée, cette valeur de la température de Debye est une approximation de la température de Debye basse température, et ne peut pas donner une bonne évaluation de l'énergie de point zéro.

Energie de point zéro de la phase α

Tab. 7.15 –Température de Debye (K) de la phase α et énergie de point zéro (meV). La valeur issue des constantes élastiques expérimentales (troisième ligne) est prise comme valeur de référence.

	θ_D (K)	E_{zero} (meV/atome)
exp C (1.1-4.5 K) [61]	427 $\pm$5	42
exp C (4-15 K) [151]	421 $\pm$2	41
exp cons. élas. [60]	425.49	42
DFT-LDA	403 (-5%)	39
DFT-GGA	416 (-2.3%)	40

Nous trouvons une température de Debye de 403 K en LDA et 416 K en GGA (tab. 7.15). Nous disposons des constantes élastiques expérimentales à très basse température, nous pouvons évaluer la température de Debye expérimentale. De plus on dispose de mesures de capacité calorifique, C, qui permettent une autre évaluation expérimentale de la température de Debye. Les valeurs théorique et les valeurs expérimentales sont en bon accord (au plus 7 % d'écart).

Energie de point zéro de la phase ω

L'estimation de la température de Debye de la phase ω à partir des constantes élastiques DFT-LDA donne $\theta_D = 471$ K soit 46 meV/atome pour l'énergie de point zéro. En GGA on obtient $\theta_D = 469$ K soit 45.5 meV pour l'énergie de point zéro. On ne dispose pas de données expérimentales permettant une comparaison.

Conclusion

En LDA les énergies de point zéro des phases α et ω estimées à l'aide des constantes élastiques diffèrent seulement de 6.6 meV/atome. Même si notre méthode peut commettre une erreur importante, l'énergie de point zéro ne peut pas expliquer un renversement de la stabilité des phases α et ω en DFT-LDA, puisque E_α - $E_\omega = -22$ meV.

En GGA la différence d'énergie E_α - E_ω est de -5 meV et l'écart en énergie de point zéro est de 5.2 meV. Pour que la pression de transition soit de 10 GPa, il faudrait que la différence d'énergie soit d'environ 13 meV (cf. § 7.7.1), bien supérieure à celle que nous trouvons.

Pour estimer l'erreur de notre méthode, nous pouvons nous appuyer sur la référence [149], qui a évalué par un calcul *ab initio* la dispersion des phonons et en a déduit la différence de contribution de l'énergie de point zéro entre les phases diamant (α) et quadratique (β) de l'étain. La contribution de l'énergie de point zéro est de 7 meV, pour une différence d'énergie de 22 meV en DFT. Expérimentalement $\theta_D = 220$ pour la phase α de Sn et 195 pour la phase β de Sn [152, 153]. En évaluant l'énergie de point zéro à partir de θ_D nous trouvons une contribution de l'énergie de point zéro à la différence d'énergie entre phases de 3 meV, donc un écart de 60% entre la méthode approchée et la méthode de référence.

Dans l'hypothèse où nous aurions une erreur de 60% sur le titane, nous obtiendrions une contribution de l'énergie de point zéro de 11 meV en LDA, et de 8 meV en GGA, ce qui ne serait pas suffisant pour expliquer la pression de transition $\alpha \rightarrow \omega$ ni en LDA, où la phase ω reste la phase la plus stable, ni en GGA, pour laquelle les phases α et ω sont dégénérées.

7.8 Conclusion

J'ai démontré que mon protocole de calcul par différences finies est une méthode numérique très précise, qui me permet d'estimer les barres d'erreur de nos calculs. J'ai alors évalué pour la première fois la contribution des constantes élastiques internes de la phase α et ω en *ab initio*. Nous avons vu que les constantes élastiques internes sont importantes pour la phase α et améliorent fortement l'accord avec l'expérience. J'ai trouvé que par

contre, les constantes élastiques internes jouent un rôle négligeable dans la phase ω.

Un bon accord du volume d'équilibre avec l'expérience, comme en GGA, est primordial pour obtenir un excellent accord entre les constantes élastiques *ab initio* et les constantes élastiques expérimentales. La précision que nous obtenons en GGA pour la phase α, nous permet d'être prédictif pour les constantes élastiques de la phase ω, qui n'ont jamais été mesurées expérimentalement.

Contrairement aux constantes élastiques, nous disposons de beaucoup de valeurs expérimentales pour les modules de rigidité. Nous pouvons donc comparer les modules de rigidité des différentes phases (tab. 7.16) avec l'expérience. Nous constatons que la barre d'erreur expérimentale est importante. Nous avons mis en gras les valeurs qui nous semblent les plus précises, les modules de rigidité théoriques sont en très bon accord avec ces valeurs en GGA. Nous constatons de plus que les modules de rigidité, obtenus par ajustement de l'équation d'état (tab. 5.3), sont en excellent accord pour la phase α et ω avec ceux obtenus par les constantes élastiques, et un peu moins bons pour la phase β qui est mécaniquement instable.

Par contraste nous avons vu que l'accord avec l'expérience est très mauvais en ce qui concerne la différence d'énergie $E_\alpha - E_\omega$ et que la pression de transition prédite est, soit négative, soit beaucoup trop faible. La prise en compte de l'énergie de point zéro ne permet pas d'expliquer cet écart. Notre conclusion est donc qu'actuellement aucun calcul DFT ne permet d'expliquer la pression de transition. L'évaluation de nos barres d'erreur, nous permet d'affirmer que cet écart ne vient pas de la précision du calcul, mais de l'approximation induite par la fonctionnelle d'échange et corrélation que nous utilisons (LDA ou GGA).

Tab. 7.16 – Comparaison des modules de rigidité (GPa) pour les différentes phases.

B	α	ω	β
exp à 4K [60]	**110.0** ±0.2		
exp à 298 K [60]	107.3 ±0.2		
exp à T ambiante [115]	111.7	**105.3**	
exp à T ambiante [114]	117 ±9	138 ±10	
exp à T ambiante [49]		126 ±3	
exp à T ambiante [48]		123 ±4.7	
exp à 1000 ° C [116]			**99**
exp à 1020 ° C [145]			118
théorie DFT-LDA	129 ±0.2	130 ±1	121 ±1
théorie DFT-GGA	115	115	110

Chapitre 8

Ajustement de potentiels interatomiques

8.1 Potentiels du type Finnis-Sinclair

Les potentiels de type Finnis-Sinclair ont été largement utilisés en dynamique moléculaire pour les éléments de transition (cf. § 4.2). Un potentiel de ce type a déjà été développé pour le titane [8], mais il a été très peu utilisé. Le zirconium a fait l'objet de la même approche [154].

Ce potentiel interatomique, ajusté sur les données de la phase α, donne de bons résultats pour la description des phases α et β et permet de reproduire la transition entre ces deux phases [155]. Ces potentiels semblent donc être adaptés à notre étude des différentes phases du titane.

Ces potentiels sont de la forme :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = -\sum_{\alpha}^{N} \sqrt{\sum_{\beta \neq \alpha}^{N} \xi^2 exp\left(-2q\left(\frac{r_{\alpha\beta}}{r_0} - 1\right)\right)} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha}^{N}\sum_{\beta \neq \alpha}^{N} Aexp\left(-p\left(\frac{r_{\alpha\beta}}{r_0} - 1\right)\right) \quad (8.1)$$

où α et β sont les indices des atomes. $r_{\alpha\beta} = \|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta\|$ et A, ξ, p et q sont des paramètres ajustables. r_0 est fixé à la distance entre premiers voisins. Dans notre cas, comme nous étudions simultanément plusieurs phases, nous avons décidé de fixer r_0 à la distance entre premiers voisins de la phase α. Pour tester le potentiel [8] nous avons étudié son comportement en température. Nous avons ensuite essayé d'améliorer ce potentiel, afin d'obtenir un potentiel interatomique adapté à la description conjointe des trois phases.

8.1.1 Choix du rayon de coupure

Les potentiels empiriques sont toujours coupés au-delà d'un certain rayon r_{cut}. C'est-à-dire que pour un atome donné, on ne considère pas son interaction avec l'ensemble des atomes de la simulation, mais uniquement avec ses plus proches voisins. Généralement pour un cristal cubique à face centré (cfc), on considère l'interaction avec les cinq premières couches de voisins. Pour un cristal hexagonal compact, les auteurs de la référence [8] ont choisi de considérer l'interaction avec les neufs premières couches de voisins.

Nous allons considérer simultanément quatre structures (les trois phases habituelles du titane, plus la structure cfc). La structure cfc est le plus souvent celle de plus basse énergie. Nous l'utiliserons comme structure de référence. Il faut donc trouver un critère d'harmonisation du rayon de coupure, adapté à toutes les structures cristallographiques considérées.

TAB. 8.1 – Rayons de coupure pour les différentes structures considérées. Les paramètres de maille pour la conversion en Bohr, sont les paramètres expérimentaux de tab. 5.1. Pour la structure cfc, le paramètre de maille est évalué *ab initio*.

Structure	hcp (α)	cc (β)	hex (ω)	cfc
Rayon de coupure (unité de a)	2.40	2.21	1.50	1.65
Rayon de coupure (Bohr)	13.4	13.6	13.1	13.3
Nombre de voisins	80	88	70	78
Nombre de couches	5	7	13 atome 1 8 atome 2	5

Nous avons choisi le rayon de coupure de manière à ce que le nombre de voisins pris en compte soit sensiblement identique d'une structure à l'autre. Ce choix conduit à des rayons de coupure très proches dans les différentes structures (tab. 8.1). C'est donc un choix cohérent.

8.1.2 Ajustement standard

Test du potentiel de Cleri-Rosato par dynamique moléculaire

Nous avons commencé par tester le potentiel de Cleri-Rosato [8] pour les quatre structures considérées. Les paramètres de ce potentiel sont : $A = 0.0741$ eV, $\xi = 1.4163$ eV, $p = 11.418$ et $q = 1.643$.

Pour cela, nous avons cherché à plusieurs températures, l'état thermodynamiquement stable à pression nulle[1] prédit par ce potentiel (fig. 8.1).

[1]Nous avons cherché pour chaque température les paramètres de maille qui rendent le

Nous avons calculé l'énergie potentielle, comme première approximation de l'énergie libre. Nous trouvons que dans toute la gamme de températures, où le titane modélisé reste sous forme solide, la structure cfc est toujours la phase de plus basse énergie. Nous pouvons relier ceci au fait que, dans ce modèle, $c/a = 1.6354$ à 0 K est très proche de la valeur donnée par le modèle de sphères compactes ($\sqrt{8/3} = 1.633$). Expérimentalement, $c/a = 1.587$, donc le potentiel de Cleri-Rosato stabilise préférentiellement les structures compactes, or la structure cfc est une structure compacte.

A 0 K, la phase ω est trouvée la moins stable, et dès que nous effectuons une simulation en température la phase ω relaxe vers la phase β (fig. 8.1).

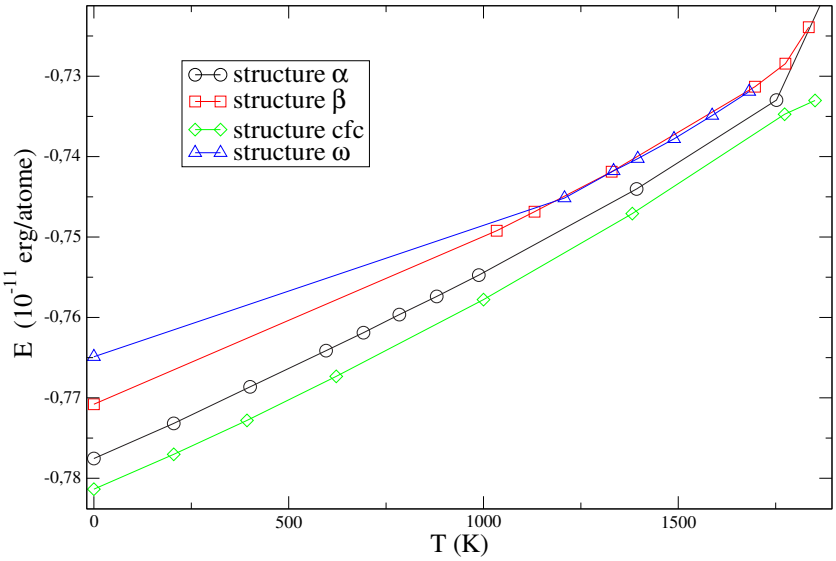


FIG. 8.1 – Energie potentielle en fonction de la température avec le potentiel interatomique de la référence [8].

Nous avons aussi confronté à l'expérience l'évolution du paramètre de maille, a, avec la température (fig. 8.2). L'accord n'est pas satisfaisant. En effet, le coefficient de dilatation transverse calculé est très différent de la valeur expérimentale. Ce potentiel interatomique ne nous semble donc pas adapté à l'étude du titane.

Ajustement sur la phase α

Comme point de départ, nous avons refait le même ajustement que Cléri-Rosato avec les constantes élastiques expérimentales de la phase α

tenseur des contraintes nul. Le tenseur moyen présente une légère anisotropie (inférieure à 1 kbar) dans le plan xy des phases hexagonales, ce qui n'est pas physique. Ceci est dû aux conditions périodiques imposées, qui sont de forme cubique (atomes dans une boîte cubique) et non hexagonale.

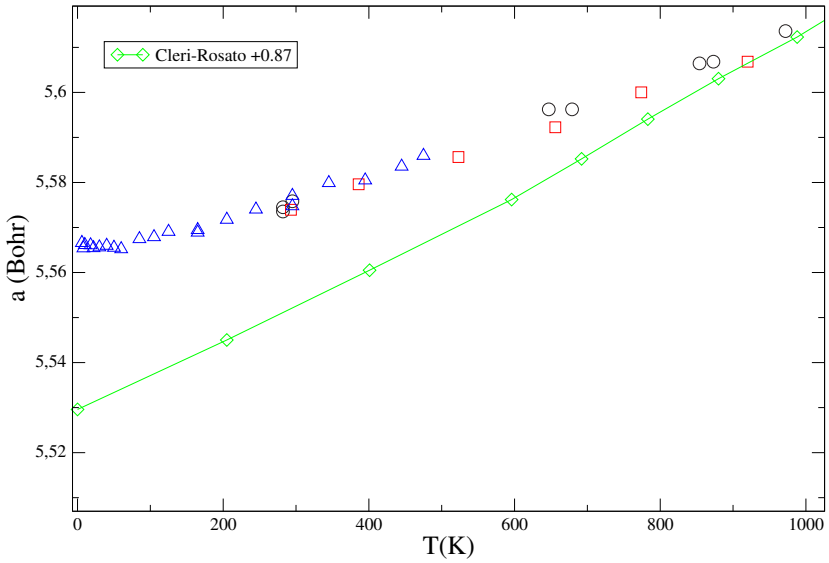


FIG. 8.2 – Paramètre de maille a en fonction de la température : *Diamants verts* potentiel interatomique de la référence [8], *Cercle Noirs* expérience [111], *Carrés rouges* expérience [156], *Triangles bleus* [110].

(tab. 7.4) et son énergie de cohésion $E_c = 4.853$ eV [157] sans tenir compte des constantes élastiques internes.

Nous constatons, comme le fait remarquer Cleri-Rosato, que l'ajustement ne permet pas d'obtenir un rapport c/a proche de l'expérience et que de manière corollaire la phase cfc reste toujours la structure la plus stable.

8.1.3 Ajustement sur plusieurs phases

Afin de corriger ce problème, nous avons donc tenté de faire un ajustement sur plusieurs phases en même temps.

Pour cela, nous avons utilisé les constantes élastiques expérimentales pour les phases α et β (tab. 7.4 et tab. 7.7) et les constantes élastiques DFT-LDA pour la phase ω (tab. 7.11). Nous avons ajusté l'énergie de cohésion de la phase α sur la valeur expérimentale et tenté d'imposer une différence d'énergie en faveur de la phase α par rapport à la structure cfc.

Il nous a été impossible de renverser la stabilité relative de la structure cfc par rapport à la structure α. De manière corrélée, la phase ω a toujours l'énergie la plus haute, ce qui rend toute simulation en température de la phase ω impossible, puisqu'elle transite immédiatement vers la phase β.

Nous avons choisi de changer la forme analytique du potentiel interatomique et avons opté pour un potentiel de type Vitek, qui présente toujours

un terme de cohésion s'exprimant à l'aide d'une racine, mais dont l'expression mathématique fait intervenir beaucoup plus de paramètres, ce qui permet une plus grande souplesse.

8.2 Variante du potentiel de Finnis-Sinclair

Une variante de la forme originale du potentiel de Finnis-Sinclair, est le potentiel développé par Vitek[158]. Ce potentiel se présente sous la forme suivante :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} V(r_{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha} \sqrt{\left(\sum_{\beta} \Phi(r_{\alpha\beta})\right)} \quad (8.2)$$

$$V(r) = \sum_{k=1}^{6} A_k (R_{ak} - r)^3 H(R_{ak} - r) \quad (8.3)$$

$$\Phi(r) = \sum_{k=1}^{4} A_k (R_{bk} - r)^3 H(R_{bk} - r) \quad (8.4)$$

où $R_{a_1} > R_{a_2} \ldots > R_{a6}$, $R_{b_1} > R_{b_2} \ldots > R_{b4}$, A_k et B_k sont des paramètres ajustables, et H est la fonction de Heaviside ($H(x) = 0$ pour $x < 0$ et $H(x) = 1$ pour $x > 0$).

Un potentiel de ce type a déjà été développé pour le titane [9]. Les paramètres de ce potentiel sont donnés dans tab. 8.2. Il est ajusté sur les constantes élastiques expérimentales de la phase α du titane, les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion et de l'énergie de formation de la lacune et les paramètres de maille expérimentaux. Nous montrons les résultats de ce potentiel dans tab. 8.3, avec la prise en compte des constantes élastiques internes qui n'existaient pas dans le potentiel de Igarashi [9] et nos propres choix pour le paramètre de maille expérimental (nous avons extrapolé à 0 K, ce que n'ont pas fait Igarashi *et al*).

Nous avons ensuite ajusté un potentiel en incluant peu à peu les phases supplémentaires.

Le premier potentiel (pot^1_α) est ajusté avec le même choix de données que le potentiel de Igarashi, exceptée pour l'énergie de la lacune qui n'est pas prise en compte. Nous obtenons un très bon ajustement des constantes élastiques pour la phase α (tab. 8.4), mais les constantes élastiques internes (les phonons) sont mal prédites. Pour ce potentiel, nous constatons une nette amélioration de la description des phases β et ω par rapport au potentiel de Igarashi. De plus, nous pouvons ajuster la valeur de c/a à la valeur expérimentale et la phase α est bien la phase la plus stable. Ce modèle analytique nous permet de mieux de rendre compte de la phase α.

Pour améliorer la description de la phase α nous avons tenté d'ajuster sur les constantes élastiques internes (pot^2_α). Cependant nous n'avons

trouvé aucune solution permettant d'obtenir simultanément des constantes élastiques et des constantes élastiques internes satisfaisantes. Ceci avait déjà été remarqué pour le zirconium [154]. Une explication possible de cette limitation du modèle est donnée par Liu *et al* [159] : la branche optique des éléments du groupe du titane présente une anomalie. Cette anomalie est reliée à la levée de dégérescence au niveau de Fermi, sous l'influence du phonon optique. Les potentiels de types Finnis-Sinclair modélisent une énergie reliée à la largeur de la bande d, et n'arrivent pas à reproduire un effet aussi subtil. Nous n'avons donc pas cherché par la suite à obtenir des valeurs plus précises des constantes élastiques internes.

Nous avons ensuite ajouté la prise en compte de la phase β ($\mathrm{pot}_{\alpha\beta}$). Les calculs *ab initio* prédisent la phase β mécaniquement instable à 0 K, mais l'ajustement ne rend pas compte de cette instabilité. La constante élastique C_{12} de la phase β reste donc éloignée de la valeur *ab initio*. Les constantes élastiques de la phase α restent satisfaisantes (tab. 8.4).

Pour finir, nous avons ajusté sur l'ensemble des trois phases du titane ($\mathrm{pot}_{\alpha\beta\omega}$). Ce potentiel permet de donner le bon ordre pour les trois phases du titane, mais la structure cfc reste plus basse en énergie que les strucures ω et β. Il faudrait donc aussi faire l'ajustement sur les données *ab initio* de la structure cfc.

Nous avions aussi testé un ajustement sur des données préliminaires *ab initio*. Ces données sont constituées des constantes élastiques expérimentales des phases β et α (données dans tab. 7.4 et tab. 7.7) et des valeurs LDA des constantes élastiques de la phase ω. Nous avons aussi ajusté l'énergie de la structure cfc pour la forcer à être plus haute en énergie. Ce potentiel ($\mathrm{pot}^2_{\alpha\beta\omega}$) donne un accord très satisfaisant pour les constantes élastiques expérimentales et l'énergie relative des différentes phases (tab. 8.3). En particulier, la strucure cfc se situe énergétiquement entre la phase ω et la phase β, comme dans nos calculs *ab initio* préliminaires sur la structure cfc.

Le modèle de Vitek a donc démontré sa capacité à reproduire la stabilité des différentes structures du titane. Il faut maintenant étudier l'évolution en température des différentes phases et calculer d'autres grandeurs, comme la pression de transition, afin de vérifier que ces potentiels permettent de reproduire le comportement du titane. Selon les résultats obtenus, nous ajusterons de nouveaux potentiels, qui nous permettront de comprendre quelles propriétés physiques doivent être décrites précisément pour modéliser le titane quelles que soient les conditions thermodynamiques.

Si le modèle de Vitek se révèle incompatible avec la description de ces propriétés, nous pourrons ajouter une dépendance angulaire dans le potentiel, qui tient compte du caractère directionnelle de la liaison[160].

TAB. 8.2 – Paramètres des potentiels utilisés.

potentiel	[9]	pot^1_α	pot^2_α	$\text{pot}_{\alpha\beta}$	$\text{pot}_{\alpha\beta\omega}$	$\text{pot}^2_{\alpha\beta\omega}$
R_{a_1}	1.980000	1.982410	2.032868	1.974393	1.962180	1.969017
R_{a_2}	1.732050	1.716122	1.667086	1.818390	1.818881	1.721535
R_{a_3}	1.588000	1.572329	1.560597	1.585369	1.593943	1.660773
R_{a_4}	1.401345	1.408885	1.416719	1.412227	1.410990	1.409812
R_{a_5}	1.200672	1.206184	1.158087	1.070024	1.083232	1.140539
R_{a_6}	1.000000	1.004158	1.023448	1.043904	1.038784	0.947744
A_1	0.061188	0.070735	0.071865	0.084423	0.088896	0.078349
A_2	0.091867	0.086462	0.088141	0.083084	0.081090	0.322058
A_3	-0.174851	-0.186880	-0.176786	-0.276804	-0.284961	-0.590298
A_4	-0.931018	-0.933477	-0.705080	-0.637830	-0.670310	-0.294971
A_5	0.742162	0.775299	0.719709	1.525140	1.311619	0.531498
A_6	91.371019	22.011099	27.370849	-8.283559	-2.508606	91.404693
R_{b_1}	1.980000	2.029738	2.195510	2.100184	2.106666	2.241485
R_{b_2}	1.801332	1.817941	1.773420	1.793317	1.795532	1.774120
R_{b_3}	1.457399	1.460767	1.428918	1.454706	1.458574	1.514209
R_{b_4}	1.000000	1.003174	1.019871	1.056233	1.061743	0.949729
B_1	0.065234	0.065056	0.103893	0.222832	0.204109	0.052911
B_2	1.246977	1.249401	1.390706	1.404785	1.379089	1.348374
B_3	-6.282544	-6.473768	-6.577591	-7.886604	-8.04582	-4.705383
B_4	607.687918	173.412964	331.686523	-62.801540	-11.22687	589.288208

TAB. 8.3 – Résultats à 0 K, pour les potentiels ajustés sur les valeurs expérimentales des constantes élastiques (voir texte). Les constantes élastiques sont en GPa, les pressions P et $P_x - P_z = \sigma_1 - \sigma_3$ en kbar=0.1 GPa, les énergies en eV et les constantes élastiques internes en GPa/Bohr^2.

potentiel		Référence	[9]	$\text{pot}^2_{\alpha\beta\omega}$
α	C_{11}	176	**174**	**159**
	C_{12}	87	**88**	**97**
	C_{13}	68	**65**	**72**
	C_{33}	191	**180**	**178**
	C_{44}	51	**48**	**48**
	E_{coh}	4.853	**4.842**	**4.852**
	C_{int}	20	2.1	**20**
	e_{11}	2.0	7.4	**7.6**
	e_{33}	5.0	24.6	**27**
	P	0	**-1.7**	**0.9**
	$P_x - P_z$	0	**-0.2**	**0.0**
β	C_{11}	99	316	**106**
	C_{12}	85	270	**68**
	C_{44}	42	215	**42**
	E_{coh}	4.809	4.813	**4.809**
	P	0	-31.1	**0.4**
ω	C_{11}	218	1236	**205**
	C_{12}	94	1272	**105**
	C_{13}	70	144	**63**
	C_{33}	273	1222	**265**
	C_{44}	57	2	**60**
	E_{coh}	4.837	4.487	**4.840**
	C_{int}	0	391.2	**7.4**
	e_{11}	3.0	213.0	**24.0**
	e_{33}	1.6	-23.4	**1.1**
	P	0	-473.3	**-1.3**
	$P_x - P_z$	0	-414.0	**0.6**
cfc	C_{11}		77	116
	C_{12}		78	89
	C_{44}		55	64
	E_{coh}	<4.841	4.770	**4.835**
	P		83.3	-4.5

TAB. 8.4 – Résultats à 0 K, en gras les valeurs sur lesquelles l'ajustement a été effectué. Tous les calculs sont faits aux paramètres de maille expérimentaux donnés à la tab. 5.1. Pour la structure cfc, nous avons pris le paramètre de maille *ab initio* GGA (a = 8.061 Bohr). Les constantes élastiques sont en GPa, les pressions P et $P_x - P_z = \sigma_1 - \sigma_3$ en kbar (=0.1 GPa), les énergies en eV et les constantes élastiques internes en GPa/Bohr^2.

potentiel		Réf	pot^1_α	pot^2_α	$\text{pot}_{\alpha\beta}$	$\text{pot}_{\alpha\beta\omega}$
α	C_{11}	181	**177**	**189**	**190**	**190**
	C_{12}	84	**85**	**82**	**96**	**93**
	C_{13}	79	**74**	**62**	**83**	**76**
	C_{33}	191	**192**	**201**	**201**	**190**
	C_{44}	44	**44**	**41**	**43**	**48**
	E_{coh}	4.853	**4.853**	**4.853**	**4.853**	**4.853**
	C_{int}	19.1	**1.0**	**8.6**	**8.7**	**9.7**
	e_{11}	2.3	**6.1**	**5.7**	**7.7**	**8.8**
	e_{33}	3.8	**19.1**	**0.3**	**11.6**	**19.1**
	P	0	**-0.0**	**-0.1**	**-1.4**	**-0.6**
	$P_x - P_z$	0	**-0.0**	**-1.3**	**-0.2**	**-0.8**
β	C_{11}	97.5	140	205	**117**	**88**
	C_{12}	118	55	168	**119**	**85**
	C_{44}	42	53	86	**48**	**47**
	E_{coh}	4.781	4.782	4.813	**4.784**	**4.788**
	P	0	51.5	31.4	**1.2**	**2.3**
ω	C_{11}	201	235	417	310	**202**
	C_{12}	87	110	303	168	**95**
	C_{13}	50	51	127	119	**81**
	C_{33}	254	133	313	239	**200**
	C_{44}	55	34	30	59	**51**
	E_{coh}	4.812	4.822	4.749	4.795	**4.808**
	C_{int}	0	4.7	39.6	0.5	**1.2**
	e_{11}	3.04	15.0	21.9	12.7	**9.5**
	e_{33}	1.41	-2.2	-5.1	1.0	**1.5**
	P	0	14.3	-60.4	-21.9	**-1.2**
	$P_x - P_z$	0	5.7	10.6	-11.4	**2.0**
cfc	C_{11}		79	93	102	92
	C_{12}		64	43	67	69
	C_{44}		49	50	68	65
	E_{coh}		4.779	4.780	4.810	4.811
	P		78.4	91.8	70.9	72

Conclusions et Perspectives

Cette thèse a permis d'élucider le statut des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour le titane en permettant de résoudre différentes questions. La première problématique a été la modélisation des états électroniques de semi-cœur. Ces niveaux électroniques sont profonds en énergie et les orbitales sont quasi-atomiques. Cependant, ils sont sensibles à l'environnement chimique, et le traitement implicite de ces électrons par la correction de cœur non linéaire (NLCC), constitue une approximation qu'il convient de vérifier soigneusement. J'ai en particulier mis en évidence l'importance de la localisation des états de semi-cœur et l'influence du volume d'équilibre sur certaines propriétés physiques telles que la stabilité relative des phases α et ω. J'ai développé une méthode permettant de mettre au point un pseudopotentiel NLCC satisfaisant. Ce pseudopotentiel permet de traiter moins d'électrons, ce qui est très utile pour traiter des gros systèmes. Grâce à ce pseudopotentiel, j'ai montré que les deux types de traitement des électrons de semi-cœur, de manière explicite ou implicite, sont cohérents, surtout en ce qui concerne la stabilité relative des phases. Ce qui me permet de conclure que le calcul de référence en DFT prédit la phase ω comme la plus stable, en contradiction avec l'expérience, et quelque soit la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée LDA (approximation de la locale) ou GGA (approximation du gradient généralisé). J'ai donc cherché à améliorer la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée.

La sensibilité du calcul au traitement des électrons de semi-cœur m'a conduite à chercher un calcul de référence pour le titane. Pour cela, j'ai développé un pseudopotentiel à projecteurs multiples, permettant de décrire avec la même précision les électrons de valence et les électrons de semi-cœur. Les résultats de ce pseudopotentiel à projecteurs multiples montrent que mes résultats DFT sont peu sensibles au pseudopotentiel utilisé, ce qui confirme que les résultats obtenus sont précis, et que les écarts du calcul *ab initio* par rapport à l'expérience, en particulier sur la stabilité des phases, ne sont pas attribuables à la précision des calculs, mais bien à la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée.

Afin d'aller au-delà des fonctionnelles standards LDA et GGA, j'ai développé un pseudopotentiel corrigé de l'auto-interaction électronique pour les états de semi-cœur. Cette correction améliore de façon systématique les paramètres de maille théoriques, mais ne permet pas d'expliquer l'erreur

des calculs *ab initio* sur la stabilité relative des phases α et ω. J'ai trouvé que la densité électronique des états de semi-cœur dans un calcul SIC reste très proche de celle d'un calcul LDA. Le formalisme que j'ai développé pour les états de semi-cœur transpose la correction SIC de l'atome dans le solide. Comme les états de semi-cœur restent quasiment atomiques dans le solide, je pense que cette approximation est suffisante pour affirmer que l'erreur de la DFT sur la stabilité relative des phases α et ω ne provient pas du traitement des électrons de semi-cœur. J'en conclus donc à l'issue de cette thèse que l'erreur vient du traitement des états de valence. La comparaison systématique des résultats obtenus en LDA et en GGA corrobore le fait que les plus fortes variations de résultats proviennent de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Ma conclusion est qu'à l'heure actuelle aucun calcul *ab initio* ne permet de reproduire la transition $\alpha \rightarrow \omega$, et que seule l'utilisation d'une fonctionnelle plus exacte permettrait de corriger cette erreur. Par conséquent il serait intéressant d'étendre la correction de l'auto-interaction électronique aux états de valence, puisque l'orbitale $3d$ est une orbitale très localisée. Le formalisme que j'ai développé par les pseudopotentiels ne permet pas de traiter la correction SIC pour les états de valence d'un métal. Une extension possible de ce formalisme serait de choisir pour les orbitales localisées, au sens de la SIC, les orbitales atomiques orthogonalisées de Löwdin [112]. Une autre approche serait l'utilisation d'une fonctionnelle hybride comme B3LYB [161], qui mélange une partie d'échange exact et une partie d'échange et corrélation des fonctionnelles traditionnelles. Cependant, comme cette fonctionnelle repose sur l'échange exact, elle nécessite des temps de calcul beaucoup plus longs que les fonctionnelles standards. Il est pour l'instant impossible de faire un tel calcul avec les tailles de base d'ondes planes que j'ai utilisées. Il sera donc nécessaire d'utiliser des pseudopotentiels ultra-doux ou de changer la base de développement des fonctions d'onde.

Afin d'estimer l'énergie de point zéro, qui donne une contribution non négligeable à la stabilité des phases, et d'ajuster un potentiel interatomique pour la dynamique moléculaire, j'ai calculé les constantes élastiques des trois phases du titane. Pour cela, j'ai développé un protocole de calcul qui permet d'estimer les barres d'erreur et de faire un calcul très précis. J'ai de plus étudié la contribution des constantes élastiques internes pour les phases α et ω, ce qui n'avait jamais été fait dans un calcul *ab initio*. J'obtiens des résultats en excellent accord avec l'expérience pour la phase α et la première évaluation existante des constantes élastiques internes de la phase ω.

Une nouvelle méthode d'évaluation des constantes élastiques a été récemment développée utilisant la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [84]. Il serait intéressant de faire une étude comparative précise entre mon protocole de calcul et la DFPT, en termes de précision et de rapidité de calcul. Grâce à la précision des constantes élastiques calculées, j'ai pu évaluer pour la première fois la contribution de l'énergie

de point zéro à la stabilité relative des phases α et ω. Cette contribution donne une correction dans le bon sens, qui n'est cependant pas suffisante pour expliquer le désaccord entre les calculs *ab initio* et l'expérience sur la stabilité relative des phases. Les constantes élastiques m'ont également permis d'ajuster un potentiel empirique. Le modèle analytique de Vitek, m'a permis d'obtenir un ordre des phases en accord avec l'expérience et des constantes élastiques en bon accord avec les calculs *ab initio*. Il faut maintenant étudier l'évolution en température, afin de vérifier que nos potentiels reproduisent bien le comportement du titane, ce qui permettrait de tracer le diagramme de phase du titane en température.

Annexes

Annexe A

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Cette annexe fait suite au §1.1.1, qu'il est conseillé de lire d'abord.

Ce théorème, établi en 1964, montre qu'il existe une relation bijective entre la densité électronique de l'état fondamental et le potentiel externe (à une constante près). On peut écrire le Hamiltonien sous la forme H=T+V+W avec T l'opérateur énergie cinétique, V le potentiel externe imposé par les ions et W le potentiel d'interaction mutuelle des électrons. Soit $\mathcal{V}$ l'ensemble des potentiels de la forme

$$V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \tag{A.1}$$

qui donnent un état fondamental non dégénéré et Ψ l'ensemble des états fondamentaux non-dégénérés.

A.1 Théorème 1

En résolvant l'équation (1.3) on obtient à partir de $v(\mathbf{r})$ la fonction d'onde ψ à N_e particules de l'état fondamental. Ceci définit une fonction C de $\mathcal{V} \rightarrow \Psi$. Par définition de Ψ, il n'existe pas d'élément de Ψ qui ne soit associé à un potentiel. Inversement tout élément de Ψ est associé à un et un seul potentiel. Pour démontrer ceci, prenons ψ un élément de Ψ associé à deux potentiels v et v' qui différent l'un de l'autre par plus d'une constante additive. Alors

$$(T + W + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{A.2}$$

et

$$(T + W + V')|\psi\rangle = E'|\psi\rangle \tag{A.3}$$

ce qui donne par soustraction

$$(V - V')|\psi\rangle = (E - E')|\psi\rangle \tag{A.4}$$

Comme V et V' sont des opérateurs multiplicatifs, on peut simplifier de chaque coté par $|\psi\rangle$ et l'équation (A.4) conduit à $V - V' = E - E'$ en contradiction avec notre hypothèse. Donc C est inversible.

Maintenant définissons $\mathcal{N}$ l'ensemble des densités des états fondamentaux non-dégénérés. L'équation (1.4) permet alors de définir une fonction D de $\Psi \to \mathcal{N}$. De nouveau, par définition de $\mathcal{N}$ il n'existe pas d'élément de $\mathcal{N}$ qui ne soit associé à un élément de Ψ et on peut montrer que D est inversible. Soit $\rho(\mathbf{r})$ un élément de $\mathcal{N}$ associé avec deux éléments distincts ψ et ψ' de Ψ et soient H et H' les Hamiltoniens associés à ces fonctions par la fonction C^{-1}. On sait que l'énergie est toujours minimale dans l'état fondamental, donc :

$$\begin{array}{l} E = \langle\psi|H|\psi\rangle < \langle\psi'|H|\psi'\rangle = \langle\psi'|H' + V - V'|\psi'\rangle \\ E = E' + \langle\psi'|V - V'|\psi'\rangle \end{array} \tag{A.5}$$

L'inégalité est stricte car s'il y avait égalité alors ψ' serait aussi l'état fondamental de H, ce qui est impossible puisque l'état fondamental de H est supposé non dégénéré. Avec la forme du potentiel

$$V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \tag{A.6}$$

et en intégrant sur $N_e - 1$ variables, on obtient :

$$\langle\psi'|V - V'|\psi'\rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \left[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})\right] d^3\mathbf{r} \tag{A.7}$$

Comme ψ et ψ' jouent un rôle parfaitement symétrique, on démontre de même

$$E' < E + \int \rho(\mathbf{r}) \left[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\right] d^3\mathbf{r} \tag{A.8}$$

L'addition des 2 équations donne alors

$$E + E' < E + E' \tag{A.9}$$

ce qui est impossible. Donc D est inversible.

L'inversion de la fonction CD de $\mathcal{V} \to \mathcal{N}$ constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn.

A.2 Théorème 2

Comme ψ est une fonction de ρ, pour toute observable O on a, $\langle\psi|O|\psi\rangle = \langle\psi\left[\rho\right]|O|\psi\left[\rho\right]\rangle = O\left[\rho\right]$. La connaissance de ρ permet donc de déterminer toutes les observables du système, en particulier l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction mutuelle ainsi que l'énergie totale.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle\psi\left[\rho\right]|T+W+V|\psi\left[\rho\right]\rangle \\ E[\rho] &= \langle\psi\left[\rho\right]|T+W|\psi\left[\rho\right]\rangle + \langle\psi\left[\rho\right]|V|\psi\left[\rho\right]\rangle \\ E[\rho] &= F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \end{aligned} \tag{A.10}$$

où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle ne dépendant pas de $v(\mathbf{r})$, et $v(\mathbf{r})$ est appelé potentiel externe, par exemple, le potentiel coulombien créé par les noyaux des atomes.

Il existe donc une fonctionnelle $F[\rho]$ universelle, qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du système connaissant la densité. D'après le principe variationnel, la densité d'un système doit donc être celle qui minimise l'énergie totale de l'état fondamental. C'est le second théorème de Hohenberg et Kohn.

A.3 Généralisation des théorèmes

Une démonstration presque identique à celle-ci permet de redémontrer les premier et deuxième théorèmes de Hohenberg et Kohn dans le cas d'états fondamentaux dégénérés.

Les espaces $\mathcal{N}$ et Ψ sont assez mal connus. On peut travailler sur des espaces mieux définis comme l'espace des fonctions antisymétriques pour Ψ ou l'ensemble des fonctions positives normalisées à N_e pour $\mathcal{N}$. Pour cela il faut étendre la définition de $F[\rho]$ à de tels ensembles. Un ouvrage de synthèse sur la DFT comme [12] donne plus de précisions sur ces démonstrations ainsi que sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Annexe B

Module de rigidité

Par définition le module de rigidité B est $B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V}|_{V=V_0}$ où P est la pression et V le volume [157]. Comme nous travaillons ici à T constant, on l'appelle aussi module de rigidité isotherme ou encore module de volume ([162]). B permet de quantifier la réponse du solide à un changement de volume, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état.

Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents.

B.1 Déformation isotrope, Module de Voigt

On peut calculer B en imposant une déformation isotrope. Nous prenons donc :

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon \, \delta_{kl} \tag{B.1}$$

où δ_{kl} est le symbole de Kronecker. ce qui donne

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \, \varepsilon \, \delta_{kl} = \sum_{k} C_{ijkk} \, \varepsilon \tag{B.2}$$

Par définition de P :

$$P = -\frac{1}{3} \sum_{i} \sigma_{ii} \tag{B.3}$$

Donc

$$P = -\frac{1}{3} \sum_{ik} C_{iikk} \, \varepsilon \tag{B.4}$$

On peut démontrer au premier ordre en ε [67] que $V = V_0(1 + \sum_i \varepsilon_{ii})$, donc

$$V = V_0(1 + 3\varepsilon) \quad \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} = 3V_0 \tag{B.5}$$

On en déduit que

$$B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} = -V_0 \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} \tag{B.6}$$

Ce module de rigidité est appelé module de Voigt et on le note :

$$B_V = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \tag{B.7}$$

B.2 Contrainte isotrope, Module de Reuss

On peut aussi calculer B en imposant une contrainte isotrope [67].

$$\sigma_{kl} = -P\delta_{kl} \tag{B.8}$$

Comme il existe une relation linéaire donnée par la matrice C entre σ et ε, on peut trouver en inversant la matrice C une relation entre ε et σ. Soit $S = C^{-1}$, S est appelée matrice des compliances [162].

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl}\sigma_{kl} = -P \sum_{k} S_{ijkk} \tag{B.9}$$

$$V = V_0(1 + \sum_{i} \varepsilon_{ii}) = V_0(1 - P \sum_{ik} S_{iikk}) \tag{B.10}$$

On trouve donc pour le module de rigidité :

$$\frac{1}{B} = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{1}{V_0} V_0 \sum_{ik} S_{ijkk} \tag{B.11}$$

Ce module de rigidité est appelé module de Reuss et on le note :

$$\frac{1}{B_R} = \sum_{ik} S_{iikk} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \tag{B.12}$$

B.3 Simplification des expressions par symétrie

On peut simplifier les expressions des modules grâce aux symétries du cristal [67].

Pour un cristal hexagonal

$$\frac{1}{B_R} = 2S_{11} + S_{33} + 2(S_{12} + 2S_{13}) \tag{B.13}$$

$$S_{11} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{(C_{11} - C_{12})(C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2)} \tag{B.14}$$

$$S_{33} = \frac{(C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2)} \tag{B.15}$$

$$S_{12} = -\frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{(C_{11} - C_{12})(C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2)} \tag{B.16}$$

$$S_{13} = -\frac{(C_{11} - C_{12})C_{13}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2)} \tag{B.17}$$

Ce qui donne

$$\frac{1}{B_R} = \frac{2C_{33} + C_{11} + C_{12} - 4C_{13}}{C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2} \tag{B.18}$$

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{33} + 2(C_{12} + 2C_{13})}{9} \tag{B.19}$$

$$\tag{B.20}$$

Pour un cristal cubique

$$\frac{1}{B_R} = (3S_{11} + 6S_{12}) \tag{B.21}$$

$$B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \tag{B.22}$$

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \tag{B.23}$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \tag{B.24}$$

Donc

$$\begin{aligned} B_V &= \tfrac{C_{11}+2C_{12}}{3} = \tfrac{S_{11}+S_{12}-2S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})} \\ &= \tfrac{1}{3(S_{11}+2S_{12})} = B_R \end{aligned} \tag{B.25}$$

B.4 Sens physique des modules de rigidité

B permet de décrire la réponse d'un solide polycristallin à un changement de pression ou de volume. En effet, dans un solide polycristallin les

différentes réponses sont moyennées. Pour relier le module de rigidité du solide polycristallin à celui du monocristal, il faut s'intéresser aux conditions expérimentales. Expérimentalement, on peut transmettre la pression ou la déformation à la surface du matériau, selon que l'on utilise ou pas un milieu transmetteur de pression. Pour un solide polycristallin la transmission à l'intérieur du solide de la pression ou de la déformation dépend alors des différences entre constantes élastiques aux zones de contact. Pour obtenir une relation plus macroscopique, on peut montrer que le module de Voigt correspond à faire une moyenne sur toutes les orientations possibles des grains sur la relation de Hooke, alors que le module de Reuss correspond à la moyenne sur la relation inverse (faisant intervenir les compliances). Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [163] a montré que le B d'un solide polycristallin est forcément compris entre les deux, le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \tag{B.26}$$

Annexe C

Constantes élastiques internes

Le but de cette annexe est de montrer comment utiliser l'ensemble du groupe d'espace pour simplifier les constantes élastiques internes et comment nous pouvons automatiser cette procédure dans un programme. Les définitions ont été données au § 3.3. Il est conseillé de lire d'abord ce paragraphe.

C.1 Réduction par la théorie des groupes

C.1.1 Effet des symétries sur un tenseur macroscopique

Comme pour le tenseur C des constantes élastiques, l'étude des symétries du cristal permet de réduire le nombre de composantes indépendantes des tenseurs E, D et A. La relation générale permettant de décrire l'effet de la symétrie S sur un tenseur T macroscopique est :

$$T'_{ijk\ldots} = \sum_{pqr\ldots} S_{ip} S_{jq} S_{kr} \ldots T_{pqr\ldots.}, \tag{C.1}$$

où S est une opération du groupe ponctuel. On ne considère pas les opérations du groupe d'espace car les translations même fractionnaires n'affectent pas les tenseurs macroscopiques. Cette relation s'applique toujours sur les tenseurs sous la forme non-contractée.

Pour réduire le nombre de composantes d'un tenseur, il suffit d'écrire que ce tenseur doit rester invariant par toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel du cristal soit :

$$T_{ijk\ldots} = T'_{ijk\ldots} = \sum_{pqr\ldots} S_{ip} S_{jq} S_{kr} \ldots T_{pqr\ldots.}, \tag{C.2}$$

Par exemple, si S est l'inversion, $S_{ij} = -\delta_{ij}$ donc

$$T_{ijk\ldots} = \sum_{pqr\ldots} (-\delta_{ip})(-\delta_{jq})(-\delta_{kr}) \ldots T_{pqr\ldots.} = (-1)^n T_{ijk\ldots} \tag{C.3}$$

où n est le nombre d'indices du tenseur T, aussi appelé rang du tenseur. On constate donc que si n est impair alors T est forcément nul.

C.1.2 Effet des symétries sur un tenseur interne

Dans notre cas, les deux tenseurs des constantes élastiques internes, E et D, et le tenseur des contraintes internes, A, ne sont pas macroscopiques, puisqu'il y a un tenseur différent pour chaque ζ^λ. Il faut donc pour les tenseurs E, D et A, tenir compte dans l'équation (C.1) de l'effet de la symétrie sur λ, qui représente une paire d'atomes. Donc par la symétrie, un atome peut se transformer en un autre, et l'indice λ est modifié. Par exemple s'il y a 4 atomes dans la maille et que la symétrie S transforme l'atome 1 en l'atome 2, 2 en 3, 3 en 1 et 4 en 4, alors $\zeta^1 \to \zeta^2$, $\zeta^2 \to -\zeta^4 = -\zeta^1 - \zeta^2$ et $\zeta^3 \to \zeta^6 = \zeta^1 + \zeta^2 + \zeta^3$, ce qui se déduit facilement du tableau tab. 3.1. La relation (C.1) devient par exemple :

$$D^2_{ijk} = \sum_{pqr} S_{ip} S_{jq} S_{kr} D^1_{pqr} \tag{C.4}$$

(C.5)

Pour contourner ce problème et faciliter l'étude des symétries, Cousins [68] introduit un nouvel ensemble de tenseurs d et e, définis comme D et E mais sur les déplacements des atomes $\vec{\omega^\beta}$ et non sur leurs déplacements relatifs $\vec{\zeta^\lambda}$:

$$d^\alpha_{iJ} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \omega^\alpha_i \partial \varepsilon_I} \tag{C.6}$$

$$e^{\alpha\beta}_{iJ} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \omega^\alpha_i \partial \omega^\beta_j} \tag{C.7}$$

L'avantage des tenseurs d et e est qu'ils font référence à un atome et non à un couple d'atomes, donc les changements d'indices sont plus faciles à effectuer.

Les liens avec les tenseurs D et E sont simples : en remplaçant ζ^λ_i par $\omega^{\lambda+1}_i - \omega^\lambda_i$ dans l'expression de l'énergie (3.33) on retrouve un développement de l'énergie quadratique par rapport aux variables ω^λ_i. Par exemple pour le tenseur d :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + ... + \sum_{iJ} \sum_{\lambda=2}^{N} D^{\lambda-1}_{iJ} \omega^\lambda_i \varepsilon_J - \sum_{iJ} \sum_{\lambda=1}^{N-1} D^\lambda_{iJ} \omega^\lambda_i \varepsilon_J + ... \tag{C.8}$$

où N est le nombre d'atomes dans la maille. Soit pour $1 < \lambda < N$, $d^\lambda_{iJ} = D^{\lambda-1}_{iJ} - D^\lambda_{iJ}$ et pour $\lambda = 1$ et $\lambda = N$, $d^1_{iJ} = -D^1_{iJ}$ et $d^N_{iJ} = D^{N-1}_{iJ}$. En

inversant cette équation on trouve que :

$$D_{iJ}^{\lambda} = -\sum_{\mu=1}^{\lambda} d_{iJ}^{\mu} \tag{C.9}$$

Si on fait de même pour le tenseur E on trouve :

$$E_{ij}^{\gamma\delta} = \sum_{\mu=1}^{\gamma}\sum_{\lambda=1}^{\delta} e_{ij}^{\lambda\mu} \tag{C.10}$$

C.1.3 Utilisation des sous-groupes du groupe d'espace

Soit G le groupe d'espace du cristal, alors pour chaque atome α il existe un sous-groupe G_α de G qui laisse l'atome α invariant (il peut s'agir du sous-groupe qui ne contient que l'identité). Soit R_α le groupe ponctuel de G_α, donné dans la référence [39] pour chaque groupe d'espace et chaque site de Wyckoff. R_α permet de déterminer la symétrie du site de l'atome α. Alors pour chaque opération de symétrie de R_α, l'équation (C.1) s'applique au tenseur d, puisque l'indice de l'atome est invariant. Cousins [164] donne pour chaque groupe ponctuel non-centrosymétrique la forme du tenseur d^α pour une orientation des axes standard du repère cartésien définie dans les tables cristallographiques [39]. Il fournit aussi les matrices de passage pour un autre choix d'axes cartésiens respectant la compatibilité des orientations entre groupe d'espace et sous-groupes d'espace. Comme d^α est un tenseur de rang 3, il est nul pour un groupe centrosymétrique (cf. § C.1.1).

Soit maintenant $G_{\alpha\beta}$ le sous-groupe de G qui laisse invariants les atomes α et β, et $R_{\alpha\beta}$ le groupe ponctuel qui lui est associé alors :

$$G_{\alpha\beta} = G_\alpha \cap G_\beta \tag{C.11}$$
$$R_{\alpha\beta} = R_\alpha \cap R_\beta \tag{C.12}$$

De la même manière, pour chaque opération de symétrie de $G_{\alpha\beta}$, l'équation (C.1) s'applique au tenseur $e^{\alpha\beta}$. Cousins donne pour chaque $R_{\alpha\beta}$, non-centrosymétrique la forme du tenseur $e^{\alpha\beta}$ [165]. $e^{\alpha\beta}$ est un tenseur de rang pair, pour lequel l'équation (C.3) est toujours respectée. L'inversion n'apporte donc aucune contrainte supplémentaire sur la forme du tenseur. Il suffit donc de considérer le plus grand sous-groupe de $R_{\alpha\beta}$ ne contenant pas l'inversion pour trouver la forme de $e^{\alpha\beta}$. Comme $R_{\alpha\beta}$ n'est pas donné par les tables cristallographiques, il faut le déduire de (C.12).

Finalement, il reste à déterminer la forme du tenseur A grâce à l'équation (3.44).

C.2 Un exemple simple : la phase α du titane

La phase α possède 2 atomes dans la maille, donc il existe un seul vecteur $\vec{\zeta}$. Les indices λ disparaissent donc.

$$D_{iJ} = -d^1_{iJ} \tag{C.13}$$
$$E_{ij} = e^{11}_{ij} \tag{C.14}$$
$$\tag{C.15}$$

Pour la phase α, les 2 atomes de la maille ont une symétrie de site $\bar{6}m2$. En utilisant la table de Cousins [164], et en corrigeant dans [164] l'oubli du facteur 2 d_{16} (qui vient du passage à la notation de Voigt cf. § 3.1.3), on trouve :

$$d^1 = -D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2d \\ d & -d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{C.16}$$

Le groupe qui laisse invariant l'atome 1 est le même que le groupe qui laisse invariant l'atome 2, c'est le groupe de symétrie du site $P\bar{6}m2 = R_1 = R_2$. Le groupe ponctuel qui lui est associé est bien sûr $\bar{6}m2$. Donc $R_{12} = R_1 \cap R_2 = R_1 = \bar{6}m2$. En utilisant la table [165], on trouve :

$$e^{11} = E = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \tag{C.17}$$

Finalement on en déduit A et $\boldsymbol{\zeta}$ grâce aux équations (3.44) et (3.42)

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2a \\ a & -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad a = d/e_{11} \tag{C.18}$$

$$\boldsymbol{\zeta} = \begin{pmatrix} 2a\varepsilon_6 \\ a(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{C.19}$$

et grâce à (3.46), on en déduit finalement :

$$C^{tot}_{IJ} = C_{IJ} - C^{int}_{IJ} \tag{C.20}$$
$$C^{int}_{11} = C^{int}_{22} = C^{int}_{66} = -C^{int}_{12} = a^2 e_{11} = \frac{d^2}{e_{11}} \tag{C.21}$$

C.3 Exemple de l'anatase

Nous montrons dans ce paragraphe comment poursuivre l'analyse des symétries en présence de plusieurs $\boldsymbol{\zeta}$ indépendants, ce qui n'est le cas ni de la phase α de Ti, ni de la phase ω.

La phase anatase de TiO_2 a comme groupe d'espace $I4_1/amd$ (groupe 141 des tables de cristallographie [39]). Passons maintenant en revue toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace et leurs effets sur les atomes résumés dans la table tab. C.1.

TAB. C.1 – Effet des opérations de symétrie sur les atomes de la phase anatase et sous-groupe correspondant. Les notations dans la colonne 2 sont les notations standards des permutations. Elles se comprennent comme ceci : (ijk..p) signifie i devient j, j devient k, k devient.... et p devient i. Les opérations de symétrie (colonne 1 et 3) sont numérotées selon la référence [39].

opération du groupe	effet sur les atomes	opération du groupe	sous-groupe correspondant
1 2 3 13 14	(1)(2)(3)(4)(5)(6)	1 2 3 13 14	$mm2$
3 4 15 16	(12)(34)(56)	1 2 3 13 14 3 4 15 16	$4mm$
5 6 9 10	(12)(35)(46)	1 2 3 13 14 5 6 9 10	mmm
7 8 11 12	(1)(2)(36)(45)	1 2 3 13 14 7 8 11 12	$\bar{4}2m$

On trouve que l'ensemble des opérations qui laissent les atomes inchangés est le sous-groupe ponctuel $mm2$, comme l'indique les tables cristallographiques [39]. Ensuite les symétries qui inversent l'atomes 1 et 2, l'atomes 3 et 4 et l'atome 5 et 6 ou laissent les atomes inchangés forment le sous-groupe ponctuel $4mm$, l'interprétation est la même pour les autres sous-groupes (tab. C.1).

Grâce aux symétries de $mm2$ nous pouvons déduire la forme générale des tenseurs. Pour un tenseur de rang 3, nous trouvons :

$$a^\alpha \text{ ou } d^\alpha = \begin{pmatrix} . & . & . & . & \times & . \\ . & . & . & \times & . & . \\ \times & \times & \times & . & . & . \end{pmatrix} \tag{C.22}$$

où un point indique un zéro et une croix un élément non nul.

Intéressons nous maintenant au sous-groupe $4mm$. La forme des tenseurs d'ordre 3 compatibles avec les symétries de $4mm$ est :

$$\begin{pmatrix} . & . & . & . & c & . \\ . & . & . & c & . & . \\ a & a & b & . & . & . \end{pmatrix} \tag{C.23}$$

Dans le sous-groupe $4mm$, les tenseurs $d^1 + d^2$, $d^3 + d^4$ et $d^5 + d^6$ sont transformés en eux-mêmes par les opérations du groupe. Ils ont donc la forme ci-dessus. Nous en déduisons que :

$$d^1_{31} + d^2_{31} = d^1_{32} + d^2_{32} \tag{C.24}$$

et de même pour $d^3 + d^4$ et $d^5 + d^6$.

Le sous-groupe mmm contient l'inversion. Tous les tenseurs d'ordre 3 qui sont invariants sont donc nuls, soit les tenseurs d^1+d^2, d^3+d^5 et d^4+d^6.

Le sous-groupe $\bar{4}2m$ est un peu particulier, car selon la manière dont on choisit les axes cartésiens, la forme des tenseurs d'ordre 3 change. Dans l'orientation standard la forme est :

$$\begin{pmatrix} . & . & \times & . & . & . \\ . & . & . & \times & . & . \\ . & . & . & . & \times & . \end{pmatrix} \tag{C.25}$$

Malheureusement l'orientation standard des axes cartésiens pour le groupe $I4_1/amd$ ne correspond pas à l'orientation standard du groupe $\bar{4}2m$. Nous pouvons aisément le vérifier en comparant les matrices des opérations du sous-groupe $\bar{4}2m$ dans le groupe $I4_1/amd$ aux matrices du groupe $\bar{4}2m$ lui-même dans les tables cristallographiques [39] : ce ne sont pas les mêmes. Pour passer d'une orientation à l'autre, nous avons besoin de la matrice de passage, qui est fournie par Cousins [166].

$$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{C.26}$$

Nous pouvons vérifier que cette matrice de passage convient en calculant pour chaque opération S du groupe $\bar{4}2m$, PSP^{-1}. Ce qui doit redonner les matrices des opérations du sous-groupe dans le groupe $I4_1/amd$. La nouvelle forme des tenseurs d'ordre 3 s'obtient alors par l'équation :

$$d^{nouveau}_{ijk} = \sum_{lmn} P_{il} P_{jm} P_{kn} d^{ancien}_{lmn} \tag{C.27}$$

Dans notre cas, nous obtenons la forme :

$$\begin{pmatrix} . & . & . & . & -b & . \\ . & . & . & b & . & . \\ a & -a & . & . & . & . \end{pmatrix} \tag{C.28}$$

Nous en déduisons donc que $d^3_{31}+d^6_{31} = -d^3_{32}-d^6_{32}$ et $d^4_{31}+d^5_{31} = -d^4_{32}-d^5_{32}$.

Avec toutes ces relations nous pouvons déduire la forme du tenseur d :

$$d^1 = \begin{pmatrix} . & . & . & . & -b & . \\ . & . & . & b & . & . \\ a & -a & . & . & . & . \end{pmatrix} \qquad d^2 = \begin{pmatrix} . & . & . & . & b & . \\ . & . & . & -b & . & . \\ -a & a & . & . & . & . \end{pmatrix}$$

$$d^3 = \begin{pmatrix} . & . & . & . & g & . \\ . & . & . & f & . & . \\ c & d & e & . & . & . \end{pmatrix} \qquad d^4 = \begin{pmatrix} . & . & . & . & f & . \\ . & . & . & g & . & . \\ d & c & e & . & . & . \end{pmatrix}$$

$$d^5 = \begin{pmatrix} . & . & . & . & -g & . \\ . & . & . & -f & . & . \\ -c & -d & -e & . & . & . \end{pmatrix} \quad d^6 = \begin{pmatrix} . & . & . & . & -f & . \\ . & . & . & -g & . & . \\ -d & -c & -e & . & . & . \end{pmatrix}$$

Occupons nous maintenant du tenseur e. La forme générale du tenseur, donnée par $mm2$ est :

$$\begin{pmatrix} \times & . & . \\ . & \times & . \\ . & . & \times \end{pmatrix}$$

Pour le sous-groupe mmm la forme est exactement la même. Donc si nous considérons par exemple le tenseur $e^{11} - e^{22}$ nous savons qu'il est déjà sous une forme invariante par les opérations de mmm, or certaines opérations de mmm transforme $e^{11} - e^{22}$ en $e^{22} - e^{11}$. Nous en déduisons donc que $e^{11} - e^{22} = 0$. Il en est de même pour les tenseurs $e^{33} - e^{55}$, $e^{44} - e^{66}$, $e^{13} - e^{25}$, $e^{14} - e^{26}$, $e^{16} - e^{24}$, $e^{34} - e^{56}$, $e^{15} - e^{23}$, $e^{45} - e^{36}$ et $e^{56} - e^{34}$. Nous voyons ici les limites de la méthode "à la main". Il est en effet très difficile d'être exhaustif et le travail devient vite rébarbatif. C'est pourquoi nous ne détaillerons pas le traitement des autres sous-groupes.

Nous obtenons après l'analyse de tous les sous-groupes :

$$e^{11} = \begin{pmatrix} a1 & . & . \\ . & a1 & . \\ . & . & b1 \end{pmatrix} \quad e^{12} = \begin{pmatrix} a2 & . & . \\ . & a2 & . \\ . & . & b2 \end{pmatrix} \quad e^{13} = \begin{pmatrix} a3 & . & . \\ . & a4 & . \\ . & . & b3 \end{pmatrix}$$

$$e^{14} = \begin{pmatrix} a5 & . & . \\ . & a6 & . \\ . & . & b4 \end{pmatrix} \quad e^{15} = \begin{pmatrix} a6 & . & . \\ . & a5 & . \\ . & . & b4 \end{pmatrix} \quad e^{16} = \begin{pmatrix} a4 & . & . \\ . & a3 & . \\ . & . & b3 \end{pmatrix}$$

$$e^{22} = \begin{pmatrix} a1 & . & . \\ . & a1 & . \\ . & . & b1 \end{pmatrix} \quad e^{23} = \begin{pmatrix} a6 & . & . \\ . & a5 & . \\ . & . & b4 \end{pmatrix} \quad e^{24} = \begin{pmatrix} a4 & . & . \\ . & a3 & . \\ . & . & b3 \end{pmatrix}$$

$$e^{25} = \begin{pmatrix} a3 & . & . \\ . & a4 & . \\ . & . & b3 \end{pmatrix} \quad e^{26} = \begin{pmatrix} a5 & . & . \\ . & a6 & . \\ . & . & b4 \end{pmatrix} \quad e^{33} = \begin{pmatrix} a7 & . & . \\ . & a8 & . \\ . & . & b5 \end{pmatrix}$$

$$e^{34} = \begin{pmatrix} a9 & . & . \\ . & a9 & . \\ . & . & b6 \end{pmatrix} \quad e^{35} = \begin{pmatrix} a10 & . & . \\ . & a11 & . \\ . & . & b7 \end{pmatrix} \quad e^{36} = \begin{pmatrix} a12 & . & . \\ . & a12 & . \\ . & . & b8 \end{pmatrix}$$

$$e^{44} = \begin{pmatrix} a8 & . & . \\ . & a7 & . \\ . & . & b5 \end{pmatrix} \quad e^{45} = \begin{pmatrix} a12 & . & . \\ . & a12 & . \\ . & . & b8 \end{pmatrix} \quad e^{46} = \begin{pmatrix} a11 & . & . \\ . & a10 & . \\ . & . & b7 \end{pmatrix}$$

$$e^{55} = \begin{pmatrix} a7 & . & . \\ . & a8 & . \\ . & . & b5 \end{pmatrix} \quad e^{56} = \begin{pmatrix} a9 & . & . \\ . & a9 & . \\ . & . & b6 \end{pmatrix} \quad e^{66} = \begin{pmatrix} a8 & . & . \\ . & a7 & . \\ . & . & b5 \end{pmatrix}$$

Cette analyse ne tient pas compte du fait que le barycentre des atomes reste inchangé, c'est-à-dire que les variables ω^α ne sont pas indépendantes, donc les tenseurs e non plus. En fait les relations supplémentaires s'obtiennent en imposant que :

$$\sum_\alpha d_{iI}^\alpha = 0 \tag{C.29}$$

$$\forall \beta, \sum_\alpha e_{ij}^{\alpha\beta} = 0 \tag{C.30}$$

$$\forall \alpha, \sum_\beta e_{ij}^{\alpha\beta} = 0 \tag{C.31}$$

$$\tag{C.32}$$

C.4 Automatisation de la procédure

J'ai automatisé la procédure qui permet de trouver la symétrie du tenseur d et e (a possède la même forme que d) et par la même occasion j'ai

traité la symétrie du tenseur des constantes élastiques : ces dernières sont très bien traitées dans les tables usuelles et nous fournissent un test de référence.

L'idée du programme repose sur le tirage aléatoire des éléments des tenseurs, selon le principe utilisé dans PWSCF [167]. Le tenseur est ensuite mis sous une forme respectant la symétrie par inversion des indices, c'est-à-dire, pour C_{ijkl} par exemple, $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}$. Ensuite nous obtenons un tenseur invariant par toutes les opérations S^i du groupe en posant :

$$T^{sym} = \frac{1}{n_{sym}} \sum_{\text{i symétrie du groupe}} S^i T \tag{C.33}$$

où n_{sym} est le nombre d'opérations de symétrie du groupe.

Pourquoi ceci nous permet d'obtenir un tenseur invariant ? Prenons un tenseur g d'ordre 1, c'est-à-dire un vecteur.

$$g_i^{sym} = \frac{1}{n_{sym}} \sum_{\alpha} \sum_{l} s_{il}^{\alpha} g_l \tag{C.34}$$

où (s_{ij}^{α}) est la matrice de l'opération de symétrie S^{α}. Si maintenant nous appliquons à g^{sym} une symétrie du groupe quelconque S^{β}.

$$(S^{\beta} g^{sym})_i = \sum_k s_{ik}^{\beta} g_k^{sym} = \frac{1}{n_{sym}} \sum_{\alpha k l} s_{ik}^{\beta} s_{kl}^{\alpha} g_l \tag{C.35}$$

Or

$$\sum_k s_{ik}^{\beta} s_{kl}^{\alpha} = (S^{\beta} S^{\alpha})_{il} \tag{C.36}$$

Dans un groupe, la multiplication de deux éléments du groupe redonne un élément du groupe. En effet $S^{\beta} S^{\alpha}$ est un élément du groupe et quelque soit l'élément A du groupe, on peut toujours trouver un élément B, tel que $S^{\beta} B = A$, il suffit pour cela de prendre $B = S^{\beta-1} A$. De plus, il n'y a pas de redondance des éléments de la forme $S^{\beta} B$ puisqu'il existe un seul inverse pour S^{β}, donc $S^{\beta-1} A$ est la seule solution possible pour B. Donc dans l'équation (C.35), l'ordre de la somme est modifié, mais chaque élément du groupe est présent une et une seule fois. Comme l'ordre d'une somme n'a aucune importance :

$$(S^{\beta} g^{sym})_i = \frac{1}{n_{sym}} \sum_{\alpha l} (S^{\beta} S^{\alpha})_{il} g_l = \frac{1}{n_{sym}} \sum_{\alpha l} s_{il}^{\alpha} g_l = g_i^{sym} \tag{C.37}$$

La même démonstration s'applique à un tenseur d'ordre quelconque. Donc par cette procédure nous générons bien un tenseur invariant par toutes

les symétries du groupe ponctuel. Comme le tenseur de départ est aléatoire, le risque d'avoir imposé une contrainte supplémentaire qui ne serait pas due à la symétrie est quasiment nul.

Il reste ensuite à formaliser sous forme littérale les tenseurs ainsi obtenus, ce qui est facile quand il s'agit de constater la nullité de certains éléments, ou leur égalité ou leur changement de signe, mais devient plus compliqué quand des relations linéaires relient les éléments (comme les relations permettant d'imposer l'invariance du barycentre). La théorie des groupes permet normalement d'obtenir le nombre d'éléments indépendants des tenseurs, mais à ma connaissance, personne n'a formalisé la question. En effet il est assez compliqué de tenir compte des éléments qui sont indépendants par symétrie et de ceux qui sont indépendants par invariance du barycentre. Cousins a bien formalisé le nombre de déplacements relatifs $\boldsymbol{\zeta}^{\lambda}$ indépendants par les symétries, mais sans tenir compte des relation entre eux. Or seuls $N-1$ d'entre eux sont indépendants, parmi les $N(N-1)/2$ qu'il considère (cf. § 3.3.2).

Avec cette procédure, je peux donc analyser les symétries des constantes élastiques internes de n'importe quel cristal. Je l'ai appliquée à la phase anatase, pour laquelle à ma connaissance c'est la première étude des constantes élastiques internes. L'application à la phase ω est faite au § 7.1.1.

Annexe D

Détermination du tenseur E pour les phases α et ω

Dans cette annexe nous présentons les détails des calculs numériques sur le tenseur des constantes élastiques internes e.

D.1 Phase α

D.1.1 Déplacement interne suivant z

Ce déplacement n'est pas nécessaire pour connaître les constantes élastiques, mais il permet de décrire entièrement le tenseur E, en donnant la valeur de e_{33}, ainsi que la valeur du phonon optique de centre de zone correspondant. Ce déplacement se définit par :

$$\begin{cases} \varepsilon & = 0 \\ \omega_j^2 & = -\omega_j^1 = -ta_0\delta_{j3} \end{cases} \tag{D.1}$$

L'écart par rapport au comportement non quadratique est ici très faible (fig. D.1), car le terme d'ordre 3 dans le développement de l'énergie est nul par symétrie. Comme dans le cas du cisaillement et du déplacement interne suivant y, nous avons donc une bonne précision pour la méthode standard. Nous constatons (fig. 7.10) que $t = 0.004$ est le t optimum pour les différences finies. La moyenne sur les ajustements nous donne $e_{33} = 5.12 \pm 0.1$ GPa/Bohr^2 et la moyenne sur les différences finies $e_{33} = 6.09 \pm 0.1$ GPa/Bohr^2. C'est la première fois qu'un choix de la valeur de référence différent du choix optimum, nous donne des écarts significatifs. Ceci vient du fait que les termes d'ordres 4 sont importants et que le choix de t pour le déplacement interne suivant y était trop grand. Cette erreur dans le choix de t vient de l'imprécision du calcul pour ce déplacement. Une discontinuité est présente dans le calcul dans la force et l'énergie, qui est due à la brisure de symétrie induite par le déplacement interne. Cette discontinuité disparaît à

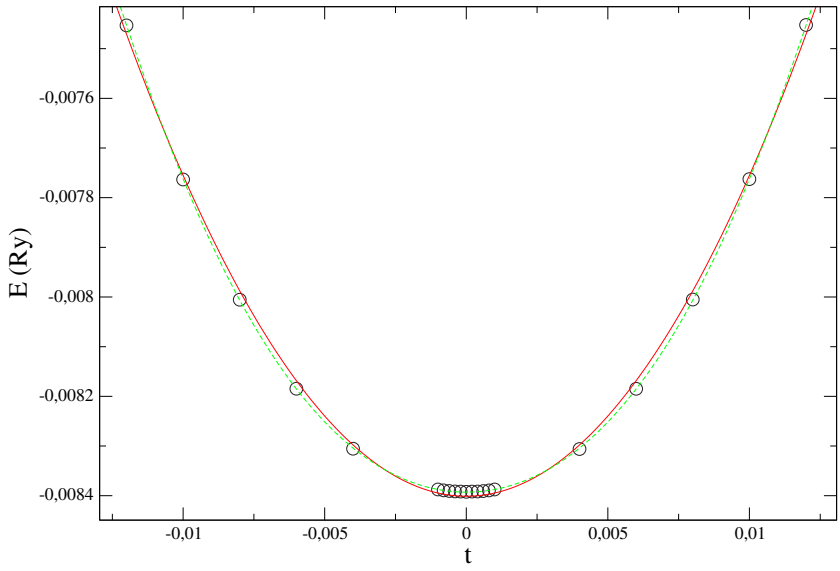


FIG. D.1 – Ti α - énergie totale LDA (Ry) en fonction de t pour un déplacement interne suivant z (D.1) : *Cercles noirs* : calcul LDA, *Trait rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

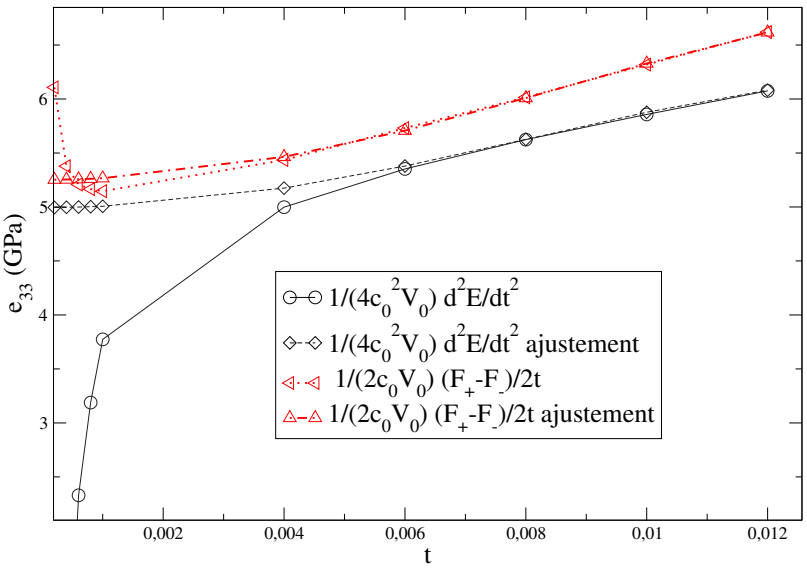


FIG. D.2 – Ti α - e_{33} (GPA/Bohr^2) en fonction de t pour un déplacement interne suivant z (D.1).

TAB. D.1 – Ti α - e_{33} et phonon optique correspondant à un déplacement interne suivant z (D.1). $t = 0.01$ pour les différences finies et $t = 0.006$ pour la méthode standard.

	Méthode énergie		Méthode force		
	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
e_{33} (GPa/Bohr^2)	5.86	4.99	6.32	5.25	5.43
$\omega_\Gamma^{LO} = \frac{\rho_0}{4} e_{33}^2$ (cm^{-1})	218	201	221	206	201

la limite où le nombre de points **k** et l'énergie de coupure E_{cutoff} deviennent infinis. Le même type de discontinuité est présent pour l'allongement suivant x, le cisaillement et le déplacement interne suivant z, mais elles sont beaucoup plus faibles et leur effet sur le calcul est donc aussi faible. Par contre pour le déplacement interne suivant y, l'imprécision qu'elle entraîne, nous a conduit à un mauvais choix de t.

e_{33} correspond à un phonon optique longitudinal de centre de zone de fréquence $\omega_\Gamma^{LO} = 204$ cm^{-1}.

D.2 Phase ω

D.2.1 Déplacement interne suivant y

L'écart par rapport au comportement non quadratique n'est pas faible comme pour la phase α (fig. D.3), car le terme d'ordre 3 dans le développement de l'énergie n'est pas nul par symétrie. Nous constatons (fig. D.4) que $t = 0.01$ est le t optimum pour les différences finies. De même pour l'évaluation de d le t optimum est 0.01 (fig. D.5) La moyenne sur les ajustements nous donne $e_{11} = 3.15 \pm 0.3$ GPa/Bohr^2 et la moyenne sur les différences finies $e_{11} = 3.18 \pm 0.1$ GPa/Bohr^2 (tab. D.2).

e_{11} correspond à un phonon optique transverse de centre de zone de fréquence $\omega_\Gamma^{LO} = 204$ cm^{-1}.

Pour d, nous avons fait la moyenne sur les valeurs les plus extrêmes. Les ajustements donnent $d = 3.00 \pm 0.2$ GPa/Bohr et les différences finies $d = 2.81 \pm 0.3$ GPa/Bohr (tab. D.3). Nous n'avons donc pas de perte de précision par la méthode des différences finies.

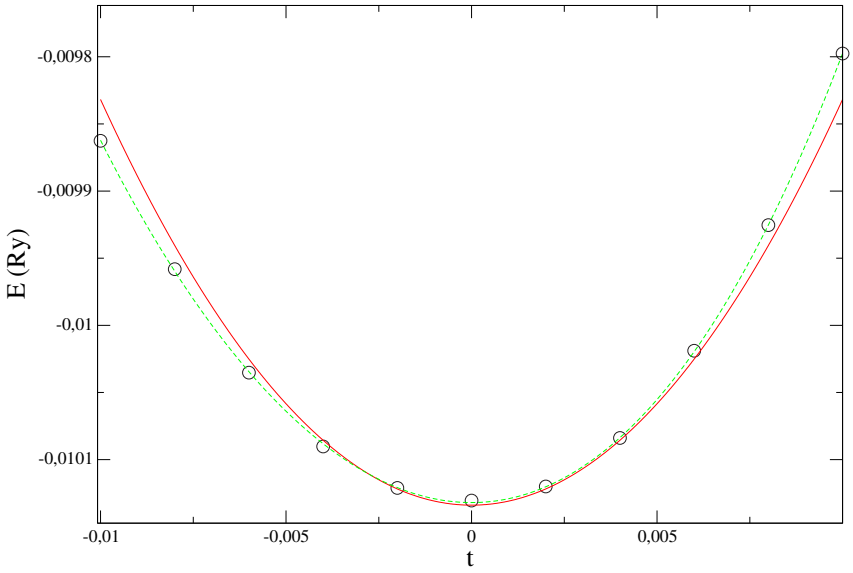


FIG. D.3 – Ti ω - énergie totale LDA (Ry) en fonction de t pour un déplacement interne suivant y (7.29). *Cercles noirs* : calcul, *Trait plein rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

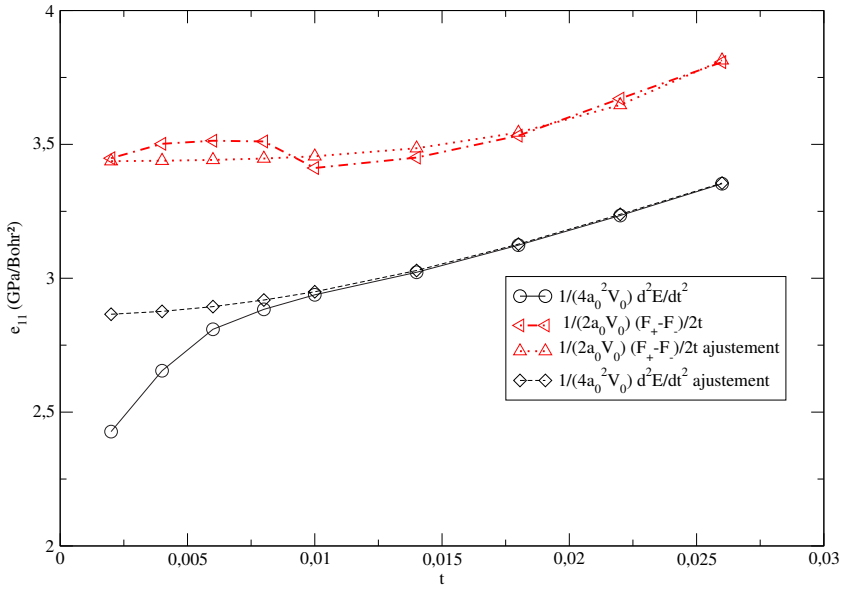


FIG. D.4 – Ti ω - e_{11} (GPa/Bohr) en fonction de t pour un déplacement interne suivant y (7.29).

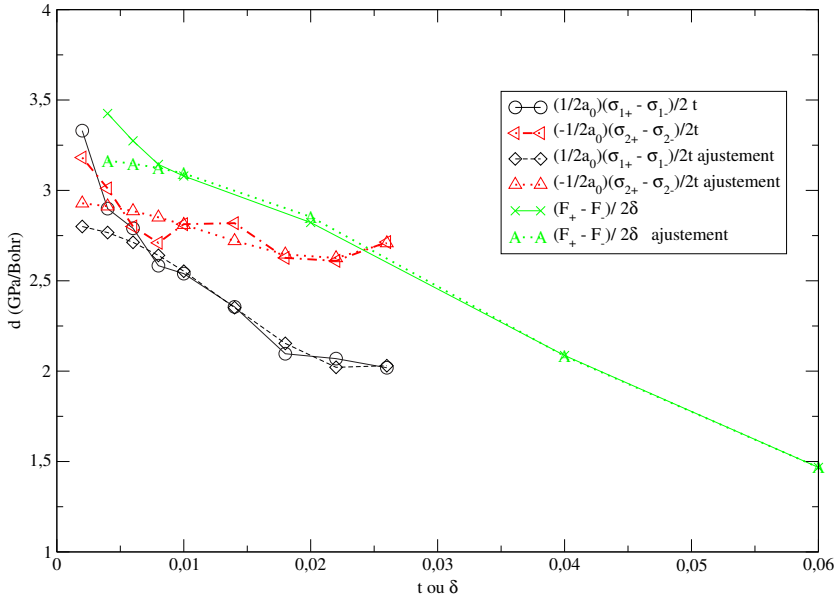


FIG. D.5 – Ti ω - d (GPa/Bohr) en fonction de t pour un déplacement interne suivant y (7.29) ou de δ pour un allongement suivant x (7.28).

TAB. D.2 – Ti ω - e_{11} et phonon optique de centre de zone correspondant à un déplacement interne suivant y (7.29). $t = 0.01$ pour les différences finies et $t = 0.006$ pour la méthode standard.

	Méthode énergie		Méthode force		
	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
e_{11} (GPa/Bohr^2)	2.94	2.86	3.41	3.44	4.00
$\omega_\Gamma^{TO} = \frac{\rho_0}{4} e_{11}^2$ (cm^{-1})	153	151	165	165	179

TAB. D.3 – Ti ω - d pour un déplacement interne suivant y (7.29) et un allongement suivant x (7.28).$\delta = 0.02$ pour les différences finies sur la contrainte, $t = 0.006$ pour les différences finies sur la force. Pour la méthode standard $t = 0.006$ pour la force et $\delta = 0.01$ pour la contrainte.

(GPa/Bohr)	diff. finies	ajustement	standard
d par σ_1	2.54	2.81	2.14
d par σ_2	2.81	2.93	2.86
d par la force	3.08	3.18	2.85

D.2.2 Déplacement interne suivant z

Ce déplacement n'est pas nécessaire pour connaître les constantes élastiques, mais il permet de décrire entièrement le tenseur E, en donnant la valeur de e_{33} et du phonon optique longitudinal. Ce déplacement se définit par :

$$\begin{cases} \varepsilon & = 0 \\ \omega_j^3 & = -\omega_j^1 = -ta_0\delta_{j3} \end{cases} \tag{D.2}$$

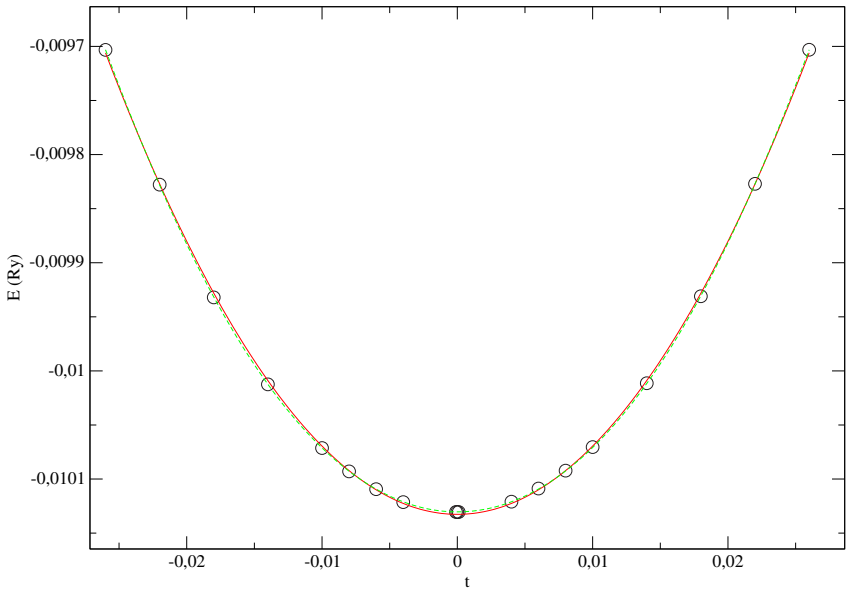


FIG. D.6 – Ti ω - énergie totale LDA (Ry) en fonction de t pour un déplacement interne suivant z (D.2) : *Cercles noirs* : calcul, *Trait rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

L'écart par rapport au comportement non quadratique est pas faible comme pour la phase α (fig. D.6), car le terme d'ordre 3 dans le développement de l'énergie est pas nul par symétrie. Nous constatons (fig. D.7) que $t = 0.008$ est le t optimum pour les différences finies sur l'énergie. Pour les différences finies sur la force, le t optimum est inférieur à 0.004.

La moyenne sur les ajustements nous donne $e_{33} = 1.59 \pm 0.1$ GPa/Bohr^2 et la moyenne sur les différences finies $e_{33} = 1.61 \pm 0.1$ GPa/Bohr^2 (tab. D.4).

e_{33} correspond à un phonon optique transverse de centre de zone de fréquence $\omega_\Gamma^{LO} = 113$ cm^{-1}.

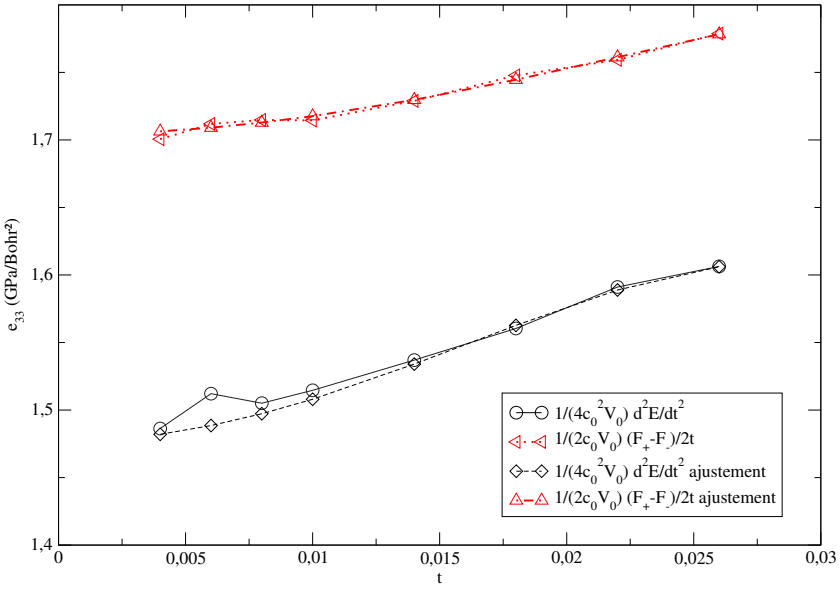


FIG. D.7 – Ti ω - e_{33} (GPa/Bohr^2) en fonction de t pour un déplacement interne suivant z (D.2).

TAB. D.4 – Ti ω - e_{33} et phonon optique correspondant à un déplacement interne suivant z (D.2). $t = 0.01$ pour les différences finies et $t = 0.006$ pour la méthode standard.

	Méthode énergie		Méthode force		
	diff. finies	ajustement	diff. finies	ajustement	standard
e_{33} (GPa/Bohr^2)	1.51	1.48	1.71	1.70	1.71
$\omega_\Gamma^{LO} = \frac{\rho_0}{4} e_{33}^2$ (cm^{-1})	110	109	117	117	117

Annexe E

Résultats sur les constantes élastiques de la phase β

Nous présentons ici l'étude détaillée du protocole de calcul des constantes élastiques (§ 7.1.3) pour la phase β. L'ensemble des résultats est regroupé dans tab. 7.5.

E.1 Dilatation

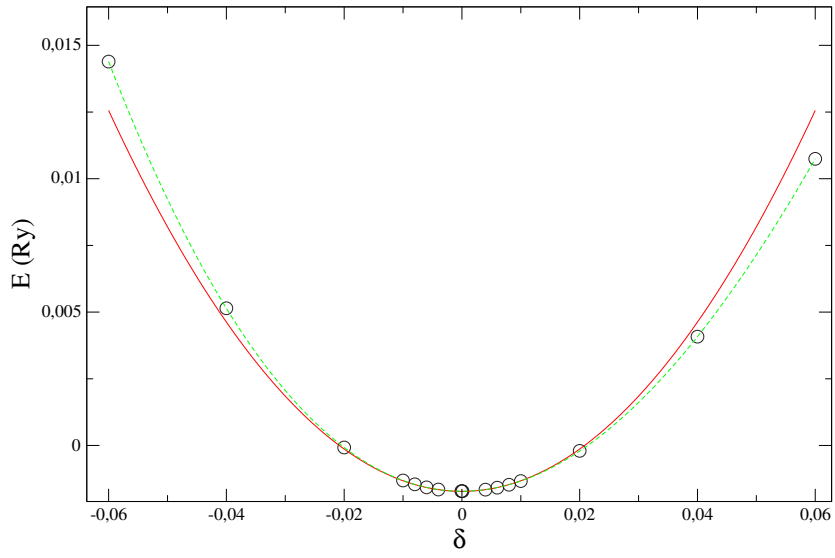


FIG. E.1 – Ti β - Energie totale LDA (Ry) en fonction de la déformation pour une dilatation (3.26). *Cercles noirs* : calcul LDA, *Trait rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *Tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

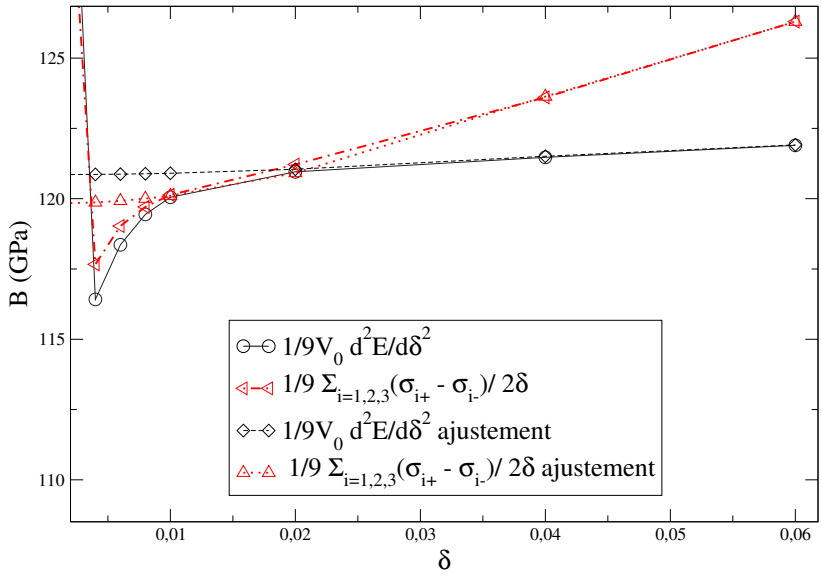


FIG. E.2 – Ti β - Module de rigidité (GPa) en fonction de la déformation par dilatation (3.26). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

On constate sur la fig. E.1, que le comportement non quadratique de l'énergie devient important pour $|\delta| \geq 0.02$ (écart par rapport au polynôme d'ordre 2). Ce constat est le même pour la plupart des constantes élastiques. Nous ne présenterons donc les courbes énergie-déformation que si le comportement de l'énergie s'écarte de ce constat. Sur la fig. E.2, on constate que la méthode par différences finies de l'énergie dévie de la méthode par ajustement de l'énergie pour $\delta < 0.02$. $\delta = 0.02$ est donc le δ optimum pour la méthode des différences finies de l'énergie, comme expliqué au §7.1.3. La méthode par différences finies de la contrainte dévie de la méthode par ajustement de la contrainte pour $\delta < 0.01$. $\delta = 0.01$ est donc le δ optimum pour la méthode par différences finies de la contrainte. Les méthodes de l'énergie et de la contrainte par ajustement donnent un écart de 1 sur 120 GPa, ce qui indique une très bonne convergence de la base.

Nous choisissons donc $\delta = 0.02$, comme δ de référence pour les méthodes par différences finies. Avec ce choix nous avons une erreur due aux termes d'ordres plus élevés de 1 GPa. Nous constatons que le choix non optimum de δ pour les différences finies sur la contrainte donne une erreur de 1 GPa sur la valeur du module de rigidité. L'erreur due au choix de δ est donc du même ordre que l'erreur due à la convergence de la base.

E.2 Allongement

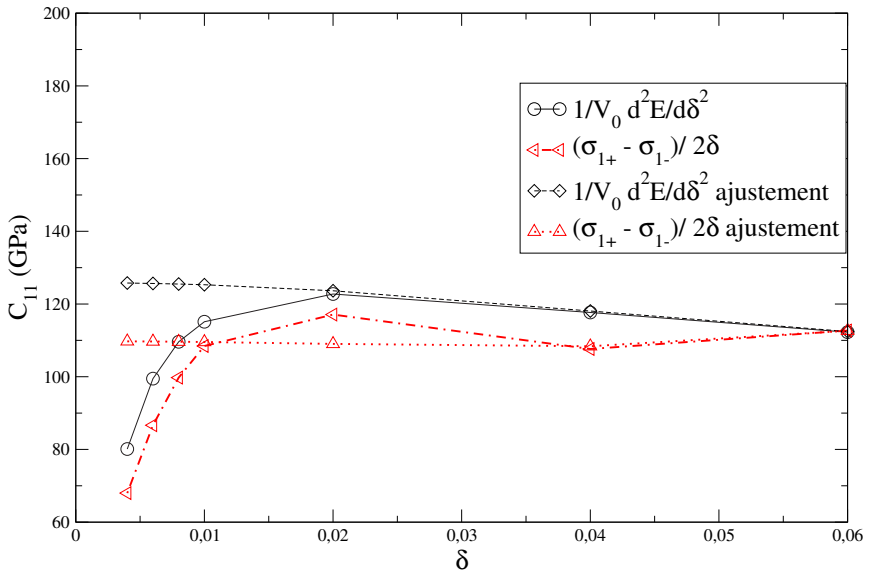


FIG. E.3 – Ti β - C_{11} (GPa) en fonction de la déformation par allongement (3.27). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

Sur la fig. E.3, nous constatons que le δ optimum pour la méthode par différences finies de l'énergie est $\delta = 0.02$, et pour la méthode par différences finies de la contrainte $\delta = 0.04$. Cette dernière valeur est assez importante mais entraîne une faible modification de la valeur de C_{11} (2 GPa) car les termes d'ordres plus élevés contribuent peu. La nécessité de prendre une valeur aussi importante vient du fait que la contrainte est plus imprécise dans ce calcul. Sur la fig. E.4, nous remarquons que l'évolution de la contrainte présente des discontinuités, surtout pour la composante σ_1. La précision du calcul avec la méthode de la contrainte est donc beaucoup moins bonne que dans le cas de la dilatation, et l'ajustement de σ_1 n'est pas fiable pour obtenir C_{11}.

Les méthodes de l'énergie et de la contrainte par ajustement donnent un écart de 16 sur 110 GPa. Nous voyons donc que l'erreur due à notre δ de référence $\delta = 0.02$ –qui est éloigné du δ optimum de 0.04 pour la méthode par différences finies de la contrainte– est inférieur à l'incertitude due la convergence de la base.

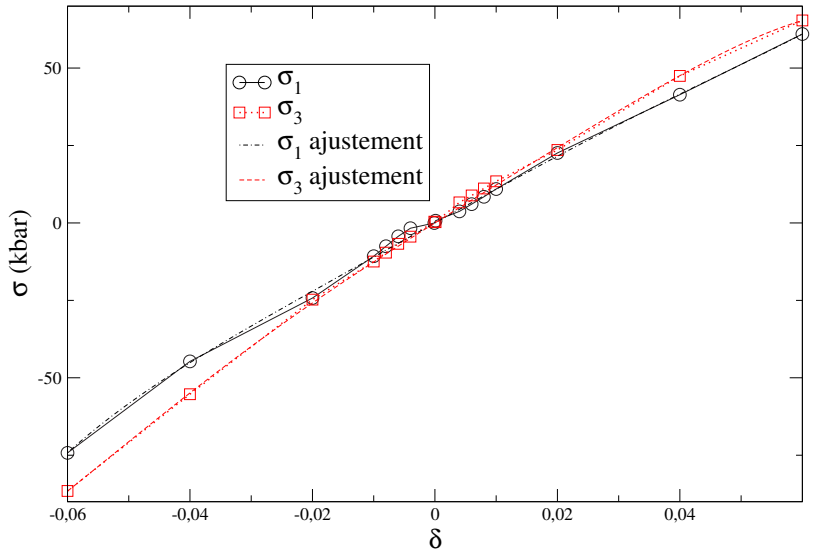


FIG. E.4 – Ti β - Contrainte (1 kbar = 0.1 GPa) en fonction de la déformation par allongement (3.27). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

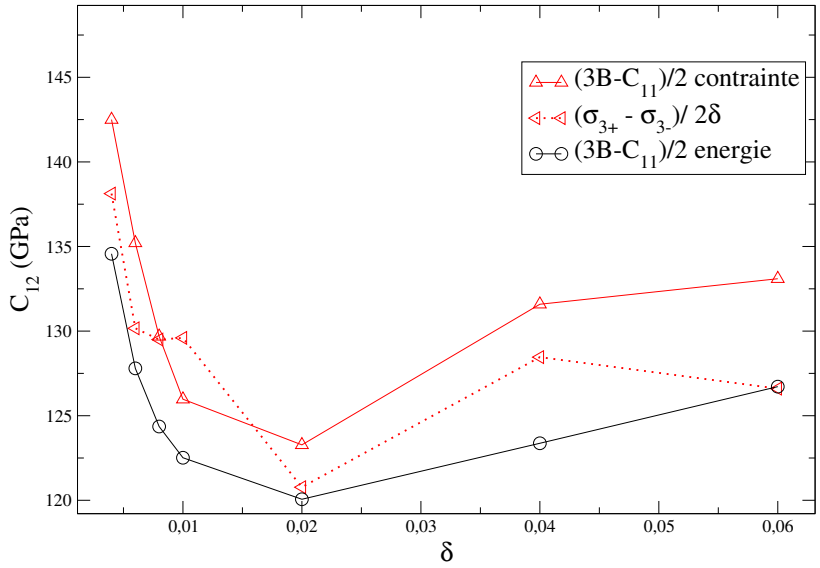


FIG. E.5 – Ti β - C_{12} (GPa) en fonction de la déformation par allongement (3.27).

E.3 Cisaillement

Le comportement non quadratique de l'énergie est ici bien visible (fig. E.6), car nous voyons un changement de courbure dans l'énergie. Ceci est causé

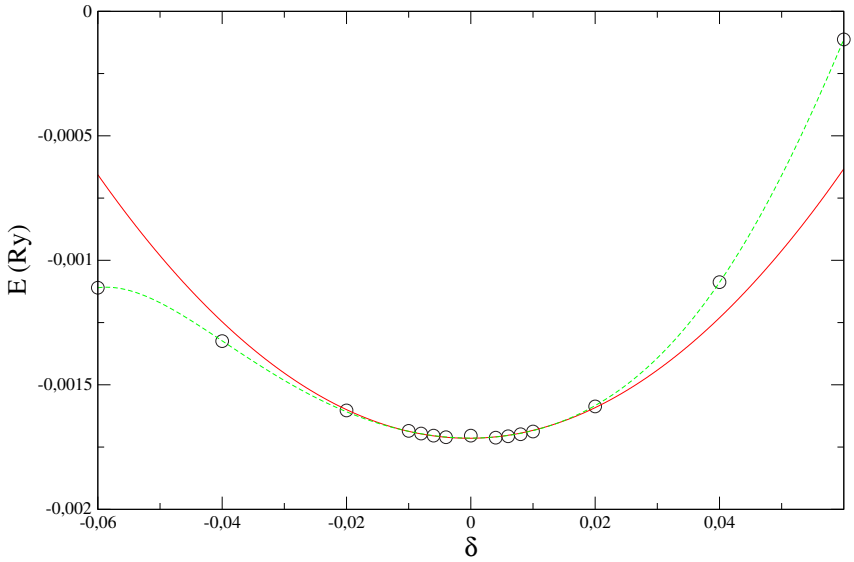


FIG. E.6 – Ti β - Energie totale LDA (Ry) en fonction de la déformation pour un cisaillement (3.28), *cercles noirs* : calcul LDA, *courbe rouge* : ajustement par un polynôme d'ordre 2, *tirets vert* : ajustement par un polynôme d'ordre 6.

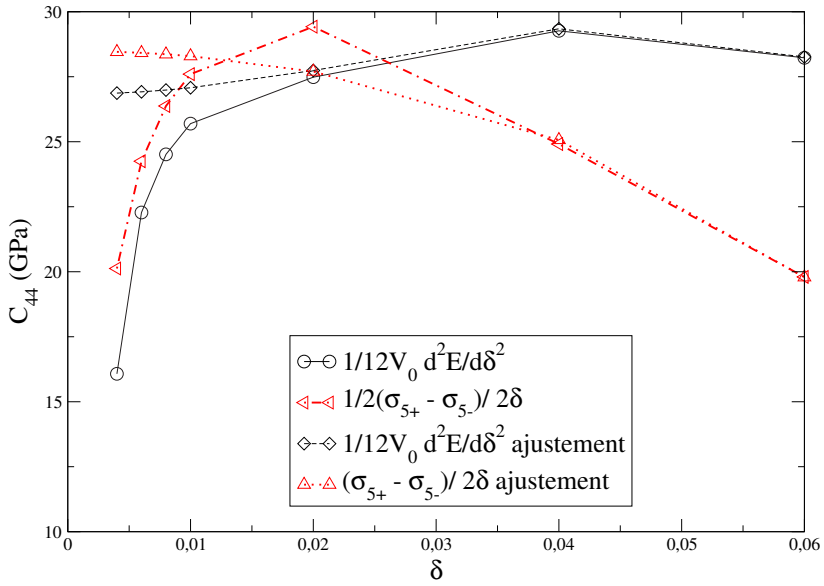


FIG. E.7 – Ti β - C_{44} (GPa) en fonction de la déformation pour un cisaillement (3.28). Les quatre courbes correspondent aux méthodes décrites au §7.1.3.

par la présence d'un terme d'ordre 4 négatif dans l'énergie et indique la présence d'un autre minimum local très proche. Ce minimum a été étudié dans la référence [146], qui l'attribue à la transformation du plan (110) de la phase β en un plan (001) de la phase α. Le changement de courbure rend la méthode par les différences finies moins précises. Sur la fig. E.3, nous constatons que le δ optimum pour la méthode par différences finies de l'énergie est $\delta = 0.02$, et pour la méthode par différences finies de la contrainte $\delta = 0.04$. L'erreur due au choix du δ pour la méthode par différences finies de l'énergie est de 0.7 GPa, alors que pour la contrainte elle est de 3.6 GPa – cette différence vient de la valeur élevée de $\delta = 0.04$ qui ne permet pas d'éliminer complètement les termes d'ordres supérieurs. Les méthodes par la contrainte sont donc moins fiables pour cette déformation.

Les méthodes de l'énergie et de la contrainte par ajustement donnent un écart de 1.7 sur 25 GPa. L'erreur due à notre δ de référence $\delta = 0.02$ –qui est éloigné du δ optimum de 0.04 pour la méthode par différences finies de la contrainte– est de 1 GPa, elle est donc inférieure à l'incertitude due à la convergence de la base.

E.4 Conclusion

Notre protocole de calcul par différences finies n'entraîne donc pas de perte de précision par rapport à la méthode par ajustement, pour un coût de calcul bien moindre. De plus il permet d'estimer l'erreur due à la convergence de la base, qui est assez importante dans le cas de la phase β. Nous avons donc effectué des calculs mieux convergés, ceux ci sont présentés au § 7.3.3.

Annexe F

Autres matériaux

Nous présentons ici les matériaux utilisés au cours de cette thèse à des fins de comparaison avec le titane.

F.1 Cuivre

Le cuivre est de structure cubique à faces centrées (cfc) comme présenté fig. F.1.

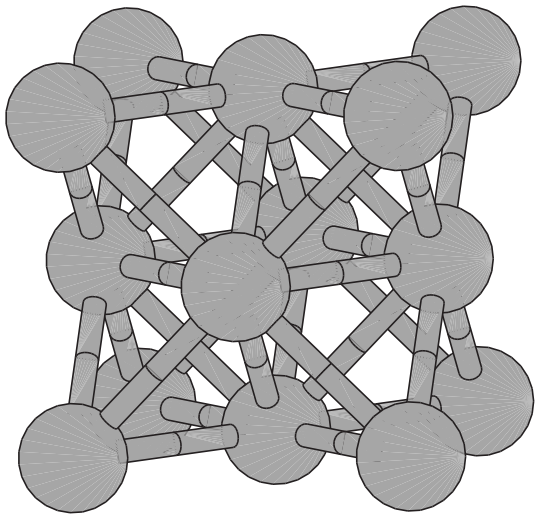


Fig. F.1 – Structure du cuivre (cfc), maille conventionnelle.

F.2 Zirconium

Le zirconium et l'hafnium présentent un diagramme de phase semblable à celui du titane (cf. fig. F.2 et ref [3]). La phase α est la phase stable à pression et température ambiantes. On observe une transition $\alpha \rightarrow \beta$ à haute température, et une transition $\alpha \rightarrow \omega$ en pression. On observe également une transition $\omega \rightarrow \beta$ en pression pour Zr et Hf. Cette transition a été observée expérimentalement dans le titane [49], mais reste controversée [42, 48].

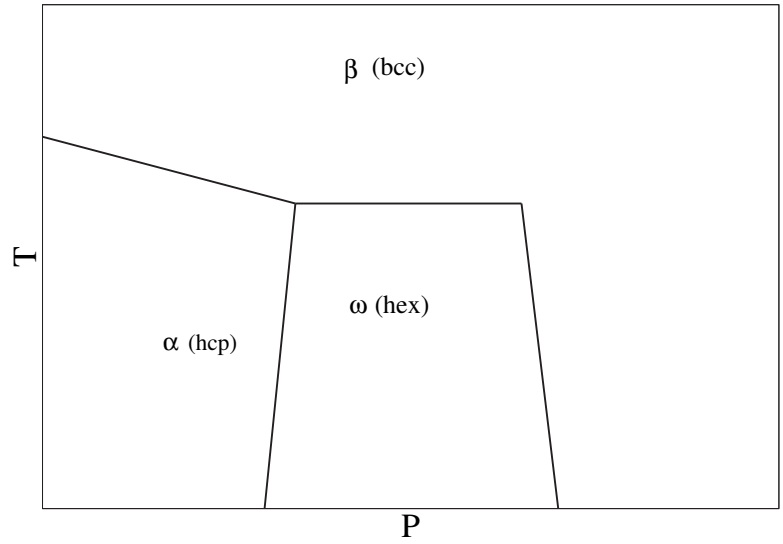


FIG. F.2 – Diagramme de phase schématique du zirconium (Zr) et du hafnium (Hf).

Nous présentons tab. F.1 et tab. F.2 les résultats obtenus par Tiphaine Tesson lors de son stage de master dans notre laboratoire pour le zirconium. Celui-ci présente la même problématique d'inversion des phases que le titane par les calculs *ab initio*.

TAB. F.1 – Paramètres de maille des phases α, β, et ω de Zr, énergie relative (meV/atome) et pression de transition (GPa). Les données expérimentales de le phase β de Zr ont été extrapolées linéairement à 0 K. Les résultats sont comparés avec les précédents calculs.

		PW LDA	FLAPW[b] LDA	FPLMTO[c] LDA	FPLMTO[d] LDA	FPLMTO[e] LDA	FPLMTO[e] GGA	LMTO[f] GGA	Exp.
β	a (a.u.)	6.579	6.584	6.565				6.842	6.754[g]
α	a (a.u.)	5.944			5.995	6.002	6.115	6.180	6.103[h] 6.108[i]
	c/a	1.617			1.606	1.593	1.593	1.590	1.592[h] 1.593[i]
	E_α - E_β	-43.2 (-55.2)[a]						-39.5	-41.6[j]
	$P_{\alpha\to\omega}$	-8.9			~ 0				3.9[i] 5.9[l]
ω	a (a.u.)	9.299	9.311	9.330					9.517[k] 9.522[i]
	c/a	0.627	0.612	0.622					0.617[k] 0.622[i]
	E_ω - E_α	-14.5 (-20.3)[a]				-19.5	-10.9		
	E_ω - E_β	-57.7 (-75.5)[a]	-61.2	-38.1					
	$P_{\omega\to\beta}$	16.3			48				30[m]
cfc	a (a.u.)	8.353							
	E_{cfc} - E_β	-0.0202							

[a] Au paramètre de maille expérimental, cité dans la dernière colonne.
[b] Cf. Grad *et al.*[168], états *4spd 5spd* dans la valence.
[c] Cf. Garces *et al.*[169], c/a fixé, états *4pd 5spd* dans la valence.
[d] Cf. Ahuja *et al.*[3].
[e] Cf. Ostanin *et al.*[170].
[f] Cf. Moroni *et al.*[171].
[g] Diffraction de neutrons, cf. Heiming *et al.*[172].
[h] Diffraction par rayons X à 4.2 K, cf. Goldak *et al.*[173].
[i] Cf. Olinger *et al.*[174], à température et pression ambiantes.
[j] Cf. Janaf[41], -0.0309 $< E_\alpha$ - $E_\beta <$ 0.0467.
[k] Diffraction par rayons X à pression normale, cf. Jamieson[1].
[l] Cf. Bridgman[175].
[m] Cf. Xia *et al.*[176].

TAB. F.2 –Equation d'état des phases α, β, et ω Zr

		V_0 (Å^3/atome)	B_0 (GPa)	B'_0
β	PW	21.075	98	3.4
	FLAPW[a]	21.148		
	FPLMTO[b]	20.964		
	LMTO-GGA[c]	23.732		
	Exp.	22.826[d]	97[e]	
α	Calcul	21.792	102	3.0
	FPLMTO[f]	22.1		
	FPLMTO-GGA[f]	23.37		
	LMTO-GGA[c]	24.080	88	
	Exp.	23.219[h]	97[j]	
ω	PW	21.577	107	3.4
	FLAPW[a]	21.607		
	FPLMTO[b]	21.607		
	FPLMTO[j]		113	
	Exp.	22.762[k] - 22.986[l]	110[m] - 121[g] - 104[m]	2.05[n]
cfc	Calcul	21.589	101	2.6

[a]Cf. Grad *et al.*[168], états *4sp 5spd* dans la valence.
[b]Cf. Garces *et al.*[169], c/a fixé, états *4p 5spd* dans la valence.
[c]Cf. Moroni *et al.*[171].
[d]Volume extrapolé à 0 K, cf. Heiming *et al.*[172].
[e]Avec $(c_{11} + 2c_{12})/3$, c_{ij}, cf. Heiming *et al.*[172].
[f]Cf. Ostanin *et al.*[170].
[g]Ref. 5 de Ostanin *et al.*[170].
[h]Diffraction par rayons X à 4.2 K, cf. Goldak *et al.*[173].
[i]Avec $[(2c_{11} + c_{33}) + 2(c_{12} + 2c_{13})]/9$, c_{ij}, cf. Fisher *et al.*[60].
[j]Cf. Ostanin *et al.*[170], LDA ou GGA, non spécifié.
[k]Diffraction par rayons X à pression normale, cf. Jamieson[1].
[l]Cf. Olinger *et al.*[174], à température et pression ambiantes
[m]Cf. Sikka *et al.*[44].
[n]Cf. Xia *et al.*[176].

Liste de Publications

- V. Trinité, N. Vast, M. Hayoun, H. Dammak et J.C. Tolédano lettre en préparation
  Phase stability in titanium

- L.Dash, F. Bruneval, V. Quéquet(Trinité), N. Vast and L. Reining, disponible en ligne dans Comp. Mat. Sci. (1006)
  Electronic excitations : ab initio calculations of electronic spectra and application to zirconia ZrO_2 titania TiO_2 and cuprous oxide Cu_2O.

- V. Trinité, N. Vast, M. Hayoun en préparation
  Self-interaction corrected pseudopotentials for semicore states in titanium

- V. Trinité, N. Vast, M. Hayoun en préparation
  Effect of the semicore states in pseudopotentials for transition metals.

- V. Trinité, N. Vast, M. Hayoun, H. Dammak à prévoir
  Elastic constants within DFT : method and application to titanium

- V. Trinité, N. Vast, M. Hayoun à prévoir
  New interatomic potential for titanium.

Les articles seront écrits au cours du post-doc, prévu d'octobre à décembre au LSI.

Bibliographie

[1] J. Jamieson, Sciences **140**, 72 (1963).

[2] F. Ducastelle, J. de physique **31**, 1055 (1970).

[3] R. Ahuja, J. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **48**, 16269 (1993).

[4] C.W.Greeff, D. Trinkle, and R. Albers, J. Appl. Physics **90** (2001).

[5] G. Jomard, L. Magaud, and A. Pasturel, Phil. Mag. **77**, 67 (1998).

[6] J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[7] M. Finnis, A. Paxton, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. Lett. **81**, 5149 (1998).

[8] F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).

[9] M. Igarashi, M. Khantha, and V. Vitek, Phil. Mag. B **63**, 603 (1991).

[10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

[11] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[12] R. Dreizler and E. Gross, *Density Functional Theory* (Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990).

[13] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[14] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989).

[15] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).

[16] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[17] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).

[18] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).

[19] P. Ehrenfest, Z. Phys. **45**, 455 (1927).

[20] R. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).

[21] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, 1937).

[22] O. Nielsen and R.M.Martin, Phys. Rev. Lett **50**, 697 (1983).

[23] O. Nielsen and R.M.Martin, Phys. Rev. B **32**, 3780 (1985).

[24] J. Ihm, A. Zunger, and M. Cohen, J. Phys. C : Solid State Phys. **12**, 4409 (1979).

[25] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).

[26] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **28**, 4199 (1982).

[27] E. Shirley, D. Allan, R. Martin, and J. Joannopoulos, Phys. Rev. B **40**, 3652 (1989).

[28] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

[29] G. Kerker, J. Phys. **C13**, L189 (1980).

[30] N. Troullier and J. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[31] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[32] S. Louie, S. Froyen, and M. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).

[33] L. Kleinman and D. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

[34] P. Blöchl, Phys. Rev. B **41**, 5414 (1990).

[35] P. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

[36] M. Chou, Phys. Rev. B **45**, 11465 (1992).

[37] G. Kresse and J. Hafner, J. Phys. Cond. Matter **6**, 8245 (1994).

[38] Http ://fr.wikipedia.org/wiki/Titane.

[39] T. Hahn, ed., *International Tables for Crystallography, Vol.A* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996).

[40] J. Murray and H. Wriedt, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloy* (ASM International, 1987).

[41] M. Chase, C. Davies, J. Downey, D. Frurip, R. McDonald, and A. Syverud, Journal of Physical and Chemical Reference Data **14** (1985).

[42] Y. Vohra and P. Spencer, Phys. Rev. Lett. **86**, 3068 (2001).

[43] Y. Vohra, S. Sikka, and R. Chidambaram, J. Phys. F **9**, 1771 (1979).

[44] S. Sikka, Y. Vohra, and R. Chidambaram, Progress in Materials Science **27**, 245 (1982).

[45] D. Young, *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press, Berkley/Los Angeles/Oxford, 1991).

[46] H. Dammak, Ph.D Thesis **rapport CEA-R-5668**, Ecole Polytechnique (1994).

[47] F. Bundy, ASTM Matls.Sci.Ser. **7**, 52 (1965).

[48] Y. Akahama, H. Kawamura, and T. L. Bihan, Phys. Rev. Lett. **87**, 275503 (2001).

[49] R. Ahuja, L. Dubrovonsky, N. Dubrovinskaia, J. O. Guillen, M. Mattesini, B. Johansson, and T. L. Bihan, Phys. Rev. B **69**, 184102 (2004).

[50] Http ://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm.

[51] M. Grätzel, Comments Inorg. Chem. **12**, 13 (1991).

[52] A. Kutepov and S. Kutepova, Phys. Rev. B **67**, 132102 (2003).

[53] D. Trinkle, R. Hennig, S. Srinivasan, D. Hatch, M. Jones, H. Stokes, R. Albers, and J. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **91**, 025701 (2003).

[54] R. Hennig, D. Tinkle, J. Bouchet, S. Srinivasan, R. Albers, and J. Wilkins, Nature Materials **4**, 129 (2005).

[55] D. Trinkle, D. Hatch, H. Stokes, R. Hennig, and R. Albers, Phys. Rev. B **72**, 014105 (2005).

[56] S. Rudin, M. Jones, and R. Albers, Phys. Rev. B **69**, 094117 (2004).

[57] A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss, Phys. Rev. B **65**, 092106 (2002).

[58] F. Jona and P. Marcus, Phys. Stat. sol. **15**, 3077 (2005).

[59] S. Nishitani, H. Kawabe, and M. Aoki, Mat. Scien. Engi. **A312**, 77 (2001).

[60] E. Fisher and C. Renken, Phys. Rev. **135**, A482 (1964).

[61] G. K. Jr., J. Betterton, and J. Scarbrough, Phys. Rev. **130**, 1687 (1963).

[62] R. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, Phys. Rev. B **63**, 155409 (2001).

[63] J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison, Physical Review B **65**, 224112 (2002).

[64] A. Navrotsky and O. Kleppa, Journal of the American Ceramic Society—Discussions and Notes **50**, 626 (1967).

[65] M. Teter, Phys. Rev. B **48**, 5031 (1993).

[66] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L847 (2000).

[67] J. Nye, *Propriétés Physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).

[68] C. Cousins, Ph.D Thesis p. University of Exeter (2001).

[69] C. Cousins, J. Phys. C : Solid State Phys. **11**, 4867 (1978).

[70] C. Cousins, J. Phys. C : Solid State Phys. **12**, 989 (1979).

[71] F. Jona and P. Marcus, Phys. Rev. B **63**, 094113 (2001).

[72] F. Jona and P. Marcus, Phys. Rev. B **66**, 094104 (2002).

[73] O. L. Bacq (1999).

[74] A. Sikder, A. Islam, M. Nuruzzaman, and F. Islam, Solid State Com. **137**, 253 (2006).

[75] M. Mehl and D. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **54**, 4519 (1996).

[76] M. Mehl, Phys. Rev. B **47**, 2493 (1993).

[77] O. Nielsen and R.M.Martin, Phys. Rev. B **32**, 3792 (1985).

[78] L. Fast and J. Wills, Phys. Rev. B **51**, 17431 (1995).

[79] C. Bercegeay and S. Bernard, Physical Review B **72**, 214101 (2005).

[80] N. Bernstein, H. Gotsis, D. Papaconstantopoulos, and M. Mehl, Physical Review B **71**, 075203 (2005).

[81] H. V. Midden and A. Sasse, Phys. Rev. B **46**, 6020 (1992).

[82] M. Nastar, Ph.D Thesis **Paris IV** (1994).

[83] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).

[84] D. Hamann, X. Wu, K. Rabe, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **71**, 035117 (2005).

[85] M. Hebbache, Solid State Commun **113**, 427 (2000).

[86] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. Hamann, Phys. Rev. B **72**, 035105 (2005).

[87] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, and D. C. Allan, Computational Materials Science **25**, 478 (2002).

[88] Voir Ref.[177] p 52.

[89] Voir Ref.[178] p 165.

[90] J. Launay, J. Chem. Phys. **30**, 91 (1959).

[91] J. Launay, J. Chem. Phys. **22**, 1676 (1954).

[92] N. Wolcott, J. Chem. Phys. **31**, 536 (1959).

[93] O. Andersen, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).

[94] Voir Ref.[178] p 151.

[95] Voir Ref.[178] p 153.

[96] L. Verlet, Phys. Rev. B **159**, 98 (1967).

[97] S. Koonin and D. Meredith, *Computational Physics* (Perseus Books, 1990), fortran edition ed.

[98] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 7182 (1984).

[99] S. Nosé, Mol. Phys. **57**, 187 (1986).

[100] H. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).

[101] M.Parrinello and A.Rahman, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981).

[102] S. Foiles, M. Baskes, and M. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1982).

[103] M. Daw, S. Foiles, and M. Baskes, Mat. sci. Reports **9**, 251 (1993).

[104] A. Voter, *Intermetallics Compounds*, vol. 1 (J.H Westbrook and R.L. Fleisher Wiley and Sons, 1994).

[105] M. Finnis and J. Sinclair, Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).

[106] V. Rosato, M.Guillopé, and B. Legrand, Phil. Mag. A **59**, 321 (1989).

[107] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids **32**, 285 (1971).

[108] P. Blöchl, O. Jepsen, and O.K.Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).

[109] H. Monkhorst and J. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

[110] Expérience réalisée par H. Dammak.

[111] J. Spreadborough and J. Christian, Proc. Phys. Soc. LXXIV **5** (609).

[112] P. Löwdin, J. Chem. Physics **18**, 365 (1950).

[113] F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).

[114] D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, and D. Häusermann, Physica B **355**, 116 (2005).

[115] A. Dewaele (2006), communication privée.

[116] E. Fisher and D.Dever, *Science Technology and Application of titanium* (Jaffe R, Promisel NE editors, New York,Pergamon, 1970).

[117] M. Horn, C. Schwerdtfeger, and E. Meagher, Z. Kristallogr. **136**, 273 (1972).

[118] T. Arlt, M. Bermejo, M. Blanco, L. Gerward, J. Jiang, J. S. Olsen, and J. Recio, Phys. Rev. B **61**, 14414 (2000).

[119] J. Burdett, T. Hughbanks, G. Miller, J. Richardson, and J. Smith, Journal of the American Chemical Society **109**, 3639 (1987).

[120] L. Gerward and J. S. Olsen, J. Appl. Cryst. **30**, 259 (1997).

[121] L. Dash, F. Bruneval, V. Quequet, N. Vast, and L. Reining, Comp. Mat. Sci. **accepted** (2006).

[122] F. Bruneval, Ph.D Thesis **Ecole Polytechnique** (2005).

[123] R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1 (John Wiley and Sons Ltd, New York, 1963), 2nd ed.

[124] M. Beg and S. Shapiro, Physical Review B **13**, 1728 (1976).

[125] E. Shirley, R. Martin, G. Bachelet, and D. Ceperley, Phys. Rev. B **42**, 5057 (1990).

[126] M. Fuchs and M. Scheffler, Computer Phy. Com. **119**, 67 (1999).

[127] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Phy. Rev. Lett. **75**, 3489 (1995).

[128] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **57**, 6485 (1998).

[129] A. Christensen and M. Methfessel, Phys. Rev. B **48**, 5797 (1993).

[130] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **54**, 5495 (1996).

[131] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. lett. **65**, 1148 (1990).

[132] M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **51**, 1477 (1995).

[133] S.Goedecker and C. Umrigar, Phys. Rev. A **55**, 1765 (1985).

[134] M.Biagani, Phys. Rev. B **49**, 2156 (1994).

[135] O.A.Vydrov and G. Scuseria, J. Chem. Phys. **121**, 8187 (2004).

[136] A. Svane, Phys. Rev. B **51**, 7924 (1995).

[137] R. Heaton, J. Harrison, and C. Lin, Phys. Rev. B **28**, 5992 (1983).

[138] M. Rieger and P. Vogl, Phys. Rev. A **52**, 282 (1995).

[139] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **55**, 12836 (1997).

[140] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **58**, 3865 (1998).

[141] Bashkin and Stanley, eds., *Atomic Energy Levels and Gotrian Diagramms* (American Elseviers, NY, 1982).

[142] P. Daosta, O. Nielsen, and K. Kunc, J. PHys. C : Solid State Phys. **19**, 3163 (1986).

[143] C. Stassis, D. Arch, B. Harmon, and N. Wakabayashi, Phys. Rev. B **19**, 181 (1979).

[144] H.Ogi, S. Kai, H.Ledbetter, R.Tarumi, M. Hirao, and K. Takashima, Acta Mat. **52**, 2075 (2004).

[145] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. Schober, and G. Vogl, Phys. Rev. B **43**, 10933 (1991).

[146] K.Persson and M. Ekman, Phys. Rev. B **61**, 11221 (2000).

[147] H.Ledbetter, H.Ogi, S. Kai, S. Kim, and M. Hirao, J. Appl. Phys. **95**, 4642 (2004).

[148] D. Trinkle, M. Jones, R. Hennig, S. Rudin, R. Albers, and J. Wilkins, Phys. Rev. B **73**, 094123 (2006).

[149] P. Pavone, S. Baroni, and S. Gironcoli, Phys. Rev. B **57**, 10421 (1998).

[150] M. Yin and M. Cohen, Phys. Rev. B **29**, 6996 (1984).

[151] M. Aven, R. Craig, T. Waite, and W. Wallace, Phys. Rev. **102**, 1263 (1956).

[152] R. Hill and D. Parkinson, Philos. Mag. **43**, 309 (1952).

[153] W. Corak and C. Satterhwaite, Phys. Rev. **102**, 662 (1956).

[154] F. Willaime and C. Massobrio, Phys. Rev. B **43**, 11653 (1991).

[155] F. Willaime and C. Massobrio, Phys. Rev. Lett. **63**, 2244 (1989).

[156] R. Willens, Rev. Scientific Instruments **33**, 1069 (1962).

[157] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod Université, Paris, 1983), 5th ed.

[158] G. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, and M. Finnis, Phil. Mag. **A 56**, 735 (1987).

[159] S. Liu, C. Stassis, and K. Ho, Phys. Rev. B **24**, 5093 (1981).

[160] A.Girshick, A. Bratkovsky, D. Pettifor, and V. Vitek, Phil. Mag. **77**, 981 (1998).

[161] A. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).

[162] Y. Adda, J. Dupouy, J. Philibert, and Y. Quéré, *Eléments de métallurgie physique*, vol. 1 (INSTN - CEA, 1987).

[163] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. **65**, 349 (1952).

[164] Voir Ref.[68] p 34.

[165] Voir Ref.[68] p 36.

[166] C. Cousins, J. Phys. C : Solid State Phys. **11**, 4881 (1978).

[167] S. Baroni and *et al.*, `http ://www.pwscf.org`.

[168] G. B. Grad, P. Blaha, J. Luitz, K. Schwarz, A. F. Guillermet, and S. J. Sferco, Phy. Rev. B **62**, 12743 (2000).

[169] J. E. Garces, G. B. Grad, A. F. Guillermet, and S. J. Sferco, Journal of Alloys and Compounds **289**, 1 (1999).

[170] S. A. Ostanin and V. Y. Trubitsyn, Phys. Solid State **39**, 1727 (1997).

[171] E. G. Moroni, G. Grimvall, and T. Jarlborg, Phys. Rev. Lett. **76**, 2758 (1996).

[172] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, and G. Vogl, Phy. Rev. B **43**, 10948 (1991).

[173] J. Goldak and L. T. L. ans C. S. Barrett, Phy. Rev. **144**, 478 (1966).

[174] B. Olinger and J. C. Jamieson, High Temp. - High Press. **5**, 123 (1973).

[175] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci. **81**, 165 (1952).

[176] H. Xia, S. J. Duclos, A. L. Ruoff, and Y. K. Vohra, Phy. Rev. Lett. **64**, 204 (1990).

[177] D. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (John Wiley and Sons, New York/London/Sydney/Toronto, 1972).

[178] D. Wallace, *Statistical physics of crystals and liquids* (World Scientific, Singapore, 2002).