

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# *Thèse de Doctorat en Sciences*

*Présentée par*

**Mr BENABDELKADER Ilyes**

*Spécialité: Sciences Physiques*

*Option: Sciences des Matériaux*

*Intitulé*

**Étude de premier-principes de la structure  
électronique des matériaux à base de carbone  
sous haute pression**

*Soutenu le 27/10/2020*

*Devant le jury composé de :*

<b>Président :</b>	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
<b>Examineurs:</b>	<i>TCHOUAR Noureddine</i>	<i>Professeur, USTO Oran</i>
	<i>MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed</i>	<i>MCA, U. Boumerdès</i>
<b>Encadreur :</b>	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

Année universitaire 2020-2021

# Dédicace

---

*Je dédie ce mémoire*

*A mes très chers parents*

*A mon frère et à mes sœurs*

*A toutes les personnes qui me sont chères*

*A tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la réalisation de ce  
mémoire*

# Remerciements

---

S'il y a une gratitude à faire, c'est à ALLAH en premier lieu, qui m'a donné la force et la patience pour mener à bien ce modeste travail. En deuxième lieu, les personnes de près ou de loin qui m'ont soutenue tout au long de ma recherche.

Le travail présenté ici a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès dans le cadre de la préparation du diplôme de doctorat en Sciences Physique, option « Sciences des Matériaux ».

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **ABBAR Boucif** de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

Je salue courtoisement Monsieur le Professeur **TCHOUAR Noureddine** de l'USTO MB d'Oran et Monsieur **MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès, d'avoir accepté d'examiner cette thèse de doctorat, et de participer au jury de cette soutenance. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je suis infiniment reconnaissant envers mon directeur de thèse Monsieur le Professeur **BOUHAFS Bachir** de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir guidé avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie. Ses conseils et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail ont été toujours très avisés. Je reconnais son entière disponibilité et sa faculté à inculquer connaissances et compétences. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

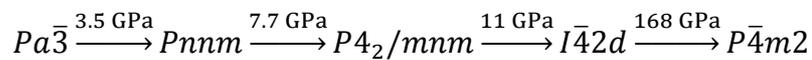
Je tiens à remercier aussi tous les membres du laboratoire "LMSSM" qui sont devenus bien plus que de simples collègues.

Enfin, un très grand Merci à mes parents, sœurs, frères et tous mes amis, qui m'ont apportés leur soutien moral pendant ces années d'études. Je leur adresse mes profonds remerciements.

## **Résumé :**

Le comportement structural et dynamique de dix-sept polymorphes solides du composé de CO<sub>2</sub> non moléculaire a été évalué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité au sein de l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBEsol).

Nous avons montré la présence d'un composé de CO<sub>2</sub> solide non moléculaire stable, qui a la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  comme la phase la plus stable du point de vue énergétique. La phase pyrite  $Pa\bar{3}$  du composé CO<sub>2</sub> sous pression subit une transition de phase vers la phase rutile  $P4_2/mnm$  à  $P \approx 5$  GPa, tandis que la phase  $Pnmm$  s'est avérée dynamiquement instable. De plus, la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  s'est avérée dynamiquement instable avec des modes imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons. Nous avons montré que la phase  $I\bar{4}2d$  existe à  $P \approx 11$  GPa et subit une transition de phase vers la phase tétragonale  $P\bar{4}m2$  à une pression élevée de  $P \approx 186$  GPa. Ainsi, le chemin de transition pour le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire est donné comme indiqué ci-dessous.

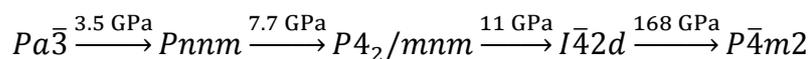


**Mots-clés:** La théorie fonctionnelle de la densité (DFT); Transition de phase; Phonon; Thermodynamique; dioxyde de carbone.

**Abstract:**

The structural and dynamical behaviour of seventeen solid polymorphs of the non-molecular CO<sub>2</sub> compound was evaluated using the full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) in the framework of density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol).

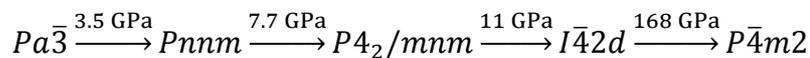
We showed the presence of a stable non-molecular solid CO<sub>2</sub> compound, which has the  $Pa\bar{3}$  phase as the most energetically stable phase. The  $Pa\bar{3}$  phase of the CO<sub>2</sub> compound under pressure undergoes a phase transition to the rutile  $P4_2/mnm$  phase at  $P \approx 5$  GPa, while the  $Pnmm$  phase was found to be dynamically unstable. Also, the  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  phase was found to be dynamically unstable with imaginary modes in the phonon dispersion curves. We showed that the  $I\bar{4}2d$  phase exists at  $P \approx 11$  GPa and undergoes a phase transition to the tetragonal  $P\bar{4}m2$  phase at a high pressure of  $P \approx 168$  GPa. Thus, the transition path for the non-molecular solid CO<sub>2</sub> is given as shown below:



**Key-words:** Density functional theory (DFT); Phase transition; Phonon; Thermodynamic; Carbon dioxide.

## ملخص :

لقد قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية و الترموديناميكية لسبعة عشر مادة صلبة في مراحل بلورية مختلفة الأشكال لمركب ثاني أكسيد الكربون غير الجزيئي باستخدام حسابات المبادئ الأولية القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية المستقطب ضمن تقريب تدرج معمم (GGA-PBESol) وتقريب المعدل للطاقة وكمون التبادل والارتباط تم تحديد أبعاد البلورة من خلال حساب ثابتة الشبكة و معاملات الانضغاطية ومشتقاتها وحساب الحجم لكل تركيب الذي تتكون عنده كل بلورة. أظهرت الخصائص التركيبية المحسوبة للأطوار أن مركب ثاني أكسيد الكربون الصلب غير الجزيئي مستقر في المرحلة  $Pa\bar{3}$  باعتباره الطور الأكثر استقرارا من خلال الحسابات الطاقوية. ينتقل الطور  $Pa\bar{3}$  لثاني أكسيد الكربون الصلب تحت الضغط لمرحلة انتقالية إلى طور  $P4_2/mnm$  جيغا باسكال  $P \approx 5$ ، بينما تبين أن طور  $Pnmm$  غير مستقر ديناميكيا. أيضًا لاحظنا أن الطور  $P4_12_12$  غير مستقر ديناميكيا في منحنيات تشتت الفونونات ذات الوضع التخليوي. أيضًا أظهرنا أن الطور  $I\bar{4}2d$  موجود عند جيغا باسكال  $P \approx 11$ . وعند ضغط عالٍ قدره جيغا باسكال  $P \approx 186$  ينتقل إلى الطور الرباعي  $P\bar{4}m2$ . وعليه فإن مسار الانتقال لثاني أكسيد الكربون الصلب غير الجزيئي يوضع وفق المنطأ أدناه:



الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية؛ استقرار الطور؛ الفونون؛ الديناميكا الحرارية؛ ثاني أكسيد الكربون.

# Sommaire

Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs	6
I. Introduction	7
II. Le problème à $N$ corps	7
II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
II.2. L'approximation du champ auto-cohérent	10
II.2.1. L'approximation de Hartree	10
II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock	11
III. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
III.2. Le principe de Kohn et Sham	15
III.3. Le terme d'échange-corrélation	21
III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	22
III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	23
III.6. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin	24
IV. L'implémentation pratique de la DFT	24
IV.1. Les principaux choix d'implémentation	25
IV.2. La résolution des équations de Kohn-Sham	26
Chapitre II : La méthode FP-LAPW	28
I. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	29
II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	32
III.1. Le rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ )	34

III.2. La construction des fonctions radiales _____	34
III.3. La détermination des potentiels _____	35
III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson _____	35
III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation _____	38
III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW _____	39
III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiples _____	40
III.5.2. Le développement en orbitales locales _____	41
IV. La méthode LAPW+LO _____	41
V. La méthode APW+ <i>lo</i> _____	42
V.1. La méthode APW+ <i>lo</i> (+LO) _____	43
VI. Le code WIEN2K _____	43
Chapitre III : Résultats et Interprétations _____	47
I. Détails de calcul _____	48
II. Les propriétés structurales du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire ____	52
III. La stabilité structurale et la transition de phase du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire _____	58
IV. Les propriétés dynamiques du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire ____	65
V. Les propriétés thermiques du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire ____	72
V.1 L'énergie libre de vibration _____	72
V.2 L'entropie _____	75
V.3 La capacité calorifique _____	78
Conclusion générale _____	83
Les références bibliographiques _____	86

# Liste des figures

<b>Fig. I.1:</b> Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [35].	20
<b>Fig. II.1:</b> Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.	32
<b>Fig. II.2:</b> Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.	36
<b>Fig. II.3 :</b> Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	39
<b>Fig. II.4:</b> Exemple de fenêtres d'énergies avec un état semi-cœur.	40
<b>Fig. II.5:</b> Structure du programme WIEN2K [102].	46
<b>Fig. III.1:</b> Les différentes phases cristallines du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire utilisées dans nos calculs: la phase cubique ( $\text{Pa}3$ (205)), les phases tétraogonales ( $\text{P}41212$ (92), $\text{P}4m2$ (115), $\text{I}42d$ (122), $\text{P}42/mnm$ (136) et $\text{P}42/nmc$ (137)), les phases orthorhombiques ( $\text{P}212121$ (19), $\text{Pna}21$ (33) (avec 4 formules unités par maille), $\text{Pna}21$ (33) (avec 8 formules unités par maille), $\text{Pbam}$ (55), $\text{Pnnm}$ (58), $\text{Pbcn}$ (60), $\text{Pbca}$ (61), $\text{Pnma}$ (62), $\text{cmca}$ (64) et $\text{Ibam}$ (72)) et la phase monoclinique ( $\text{P}21/c$ (14)).	51
<b>Fig. III.2:</b> Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire en utilisant GGA-PBEsol dans les phases : cubique $\text{Pa}3$ (205), tétraogonale ( $\text{P}41212$ (92), $\text{P}4m2$ (115), $\text{I}42d$ (122), $\text{P}42/mnm$ (136) et $\text{P}42/nmc$ (137)), orthorhombique ( $\text{P}212121$ (19), $\text{Pna}21$ (33) (avec 4 formules unités par maille) et $\text{Pna}21$ (33) (avec 8 formules unités par maille), $\text{Pbam}$ (55), $\text{Pnnm}$ (58), $\text{Pbcn}$ (60), $\text{Pbca}$ (61), $\text{Pnma}$ (62), $\text{cmca}$ (64), et $\text{Ibam}$ (72)), et monoclinique $\text{P}21/c$ (14).	54
<b>Fig. III.3:</b> Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–10 GPa] du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $\text{Pa}3$ ) est prise comme référence.	61
<b>Fig. III.4:</b> Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–50 GPa] du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $\text{Pa}3$ ) est prise comme référence.	62
<b>Fig. III.5:</b> Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–200 GPa] du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $\text{Pa}3$ ) est prise comme référence.	63

<b>Fig. III.6:</b> Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–200 GPa] du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite (Pa3) est prise comme référence. La figure insérée montre un agrandissement des régions à faible énergie totale.....	64
<b>Fig. III.7:</b> Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans la phase pyrite (Pa3) calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	66
<b>Fig. III.8:</b> Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans la phase tétragonale (P42/mnm), calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	67
<b>Fig. III.9:</b> Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans la phase β-cristobalite (I42d), calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	68
<b>Fig. III.10:</b> Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans la phase orthorhombique (Pnmm), calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	69
<b>Fig. III.11:</b> Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans la phase α-cristobalite (P41212), calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	70
<b>Fig. III.12:</b> Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans la phase tétragonale (P4m2), calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	71
<b>Fig. III.13:</b> Les calculs de l'énergie libre d'Helmholtz $F$ en fonction de la température en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans les phases cubique (Pa3), tétragonale de type-rutile (P42/mnm), tétragonale (I42d), et tétragonale (P4m2).....	74
<b>Fig. III.14:</b> Les calculs de l'entropie $S$ en fonction de la température en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans les phases cubique (Pa3), tétragonale de type-rutile (P42/mnm), tétragonale (I42d), et tétragonale (P4m2).....	77
<b>Fig. III.15:</b> Les calculs de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction de la température en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) solide non moléculaire dans	

*les phases pyrite (Pa3), tétragonale de type-rutile (P42/mnm), β-cristobalite (I42d), et tétragonale (P4m2). ..... 81*

# Liste des tableaux

<i>Tableau III.1: Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau III.2: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases utilisées dans notre calcul pour le du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire. ....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau III.3: Les Positions de Wyckoff optimisées (x, y, z) des atomes de carbone et d'oxygène dans le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans toutes les phases considérées en utilisant GGA-PBEsol. ....</i>	<i>55</i>
<i>Tableau III.4: Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre a, b, et c (en Å), des modules de compressibilité B (en GPa) et leurs dérivées (B'), en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans les différentes phases suivantes (cubique (Pa3), tétragonale (P41212, P4m2, I42d, P42/mnm, et P42/nmc), orthorhombique (P212121, Pna21 (avec 4 et 8 formules unités par maille), Pbam, Pnnm, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmca, et Ibam) et monoclinique (P21/c)), comparées à d'autres données théoriques et expérimentales.....</i>	<i>57</i>
<i>Tableau III.5: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C<sub>v</sub> (en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), de l'entropie S (en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en kJ.mol<sup>-1</sup>) à 0 K, 300 K et à la température de Debye <math>\theta_D</math> du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire en utilisant GGA-PBEsol dans les phases pyrite (Pa3), tétragonale de type-rutile (P42/mnm), <math>\beta</math>-cristobalite (I42d) et tétragonale (P4m2). ....</i>	<i>82</i>

# Introduction générale

L'étude de la dissociation moléculaire et de la métallisation des solides moléculaires est un problème à long terme dans les domaines de la physique du solide et des sciences de la Terre et des planètes. L'étude du processus de métallisation induite par la pression et de dissociation moléculaire des molécules diatomiques les plus simples, telles que  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  et  $I_2$ , a longtemps attiré beaucoup d'attention.

Le carbone est un élément très peu abondant dans l'écorce terrestre, où il est classé 19<sup>ème</sup> (0.2% en masse). Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes. Les composés à base de carbone sont très nombreux, ce qui a conduit les chimistes à créer un domaine particulier pour les étudier: la chimie organique.

Le carbone est un élément absolument nécessaire à l'existence des êtres vivants (échange constant de carbone ( $CO_2$ ) avec leur milieu extérieur, de l'ADN et à la synthèse de très nombreuses molécules dans l'industrie chimique.

Sous la forme d'élément libre, le carbone présent dans le diamant sert en joaillerie et dans l'industrie pour sa dureté. Le carbone graphite est employé comme lubrifiant, pour fabriquer des creusets et se retrouve aussi dans les mines de crayon.

Sous forme de composé, les applications du carbone sont très nombreuses. Le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), par exemple, est notamment employé dans les boissons (pour ajouter des bulles de gaz), dans les extincteurs, ou encore comme réfrigérant, sous forme de glace sèche, dans l'industrie des semi-conducteurs.

Le monoxyde de carbone (CO) sert de gaz réducteur dans beaucoup de processus industriels. De nombreux carbures métalliques sont appréciés pour leur grande résistance à la chaleur. Le tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ ) et le disulfure de carbone ( $CS_2$ ) sont d'importants dissolvants. Le chlorofluorocarbure ( $CCl_2F_2$ ), aussi appelé Fréon R12, est un gaz employé dans les systèmes de refroidissement.

L'oxygène solide [1] désigne le dioxygène  $O_2$  refroidi en dessous de 54.36 K et à pression atmosphérique. Il existe six phases cristallines pour l'oxygène solide [2-6]. L'oxygène est solidifié pour prendre un état appelé phase  $\beta$  à température ambiante en appliquant une pression, et avec une pression croissante, la phase  $\beta$  (rhomboédrique) subit des transitions de phase vers la phase  $\delta$  à 9 GPa et puis à la phase  $\epsilon$  à 10 GPa.

La phase solide d'oxygène  $\varepsilon$  formée sous une pression de 10 à 96 GPa a été découverte en 1979, mais jusqu'à présent la structure n'était pas claire, malgré de nombreuses recherches expérimentales et théoriques.

L'institut national des sciences et technologies industrielles avancées ou AIST (un centre de recherche japonais) en collaboration avec l'Institut japonais de recherche sur le rayonnement synchrotron (JASRI) ont réussi à déterminer la structure de l'oxygène solide par des expériences de diffraction des rayons X (sur poudre) en utilisant de rayonnement synchrotron et des analyses de structure. Dans cette structure, un cluster  $O_8$  composé de quatre molécules  $O_2$  a été découvert, ce que personne n'avait théoriquement prédit. Cette nouvelle structure a influencée l'étude structurale des éléments en tant que nouvelle conformation de molécules diatomiques suivant l'ozone.

Récemment, il a été trouvé que la phase  $\zeta$  de l'oxygène apparaît à 96 GPa lorsque la phase  $\varepsilon$  est en outre mise sous pression. Cette phase  $\zeta$  à lustre métallique présente une supraconductivité à basse température. La molécule d'oxygène est l'une des très rares molécules à avoir un moment magnétique et a attiré l'attention du point de vue de la relation entre l'aimantation moléculaire et les structures cristallines, les structures électroniques et la supraconductivité. Cependant, la structure cristalline de la phase  $\varepsilon$  n'a jusqu'à présent pas été résolue malgré de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Jusqu'à présent, comme modèles possibles pour la structure de la phase  $\varepsilon$ , le modèle  $O_4$  d'une paire de molécules  $O_2$  (estimé à partir de mesures optiques) [7] et le modèle de chaîne, dans lequel les molécules  $O_2$  sont connectées d'une manière unidimensionnelle (prédiction théorique) ont été proposés. Cependant, les diagrammes de diffraction calculés à partir de ces modèles ne sont pas cohérents avec les diagrammes de diffraction obtenus à partir des expériences, et donc ces modèles ont été mis en doute.

Récemment, JASRI et AIST en combinant leurs propres techniques ont tenté des expériences de diffraction des rayons X sur poudre et des analyses structurales pour étudier la phase  $\varepsilon$ . La technique expérimentale à haute pression consiste à solidifier l'oxygène gazeux en le confinant à haute pression dans une cellule à enclume de diamant. Cependant, cette technique ne permet de préparer que de très petits échantillons et, de plus, les intensités de diffraction des rayons X sont faibles, ce qui rend difficile l'obtention d'une image de diffraction de bonne qualité.

Les chercheurs ont constaté que la structure de la phase  $\varepsilon$  est basée sur un cluster  $O_8$  [8, 9], mais n'est pas cohérente avec le modèle  $O_4$  estimé à partir de mesures optiques ou avec le modèle de chaîne prédit théoriquement. En outre, ils ont confirmé que cette structure est formée jusqu'à 96 GPa. Ce cluster en forme de cube est une conformation unique qui a été découverte pour la première fois pour l'oxygène et qui n'a jamais été rapportée expérimentalement ou théoriquement pour aucune autre molécule diatomique.

Par la suite, sur la base de la structure de la phase  $\varepsilon$ , les chercheurs prévoient de déterminer la structure de la phase  $\zeta$  de l'oxygène formée sous des pressions supérieures à 96 GPa, qui présente une métallisation et une supraconductivité. En cas de succès, cela fournira des informations importantes pour clarifier les mécanismes de métallisation et de supraconductivité de l'oxygène [10]. Le mécanisme de formation de l'agrégat  $O_8$  trouvé n'est pas encore clair, et les chercheurs pensent que le transfert de charge entre les molécules d'oxygène ou le moment magnétique des molécules d'oxygène a un rôle important dans la formation.

Le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) sous forme solide dont on réfère aussi par glace carbonique, neige carbonique, carboglace, ou glace sèche a été réalisé pour la première fois par Thilorier [11]. La glace carbonique est obtenue par la solidification et la compression du  $CO_2$  à l'état liquide (la neige carbonique). La glace sèche a son application comme réfrigérant naturel dans de nombreux secteurs industriels et est présent dans l'univers (la terre et d'autres planètes, les météorites, aussi bien que les étoiles). Ainsi, le composé de glace carbonique est d'un intérêt scientifique fondamental dans le développement de la recherche dans les domaines de la géophysique et l'astrophysique [12-15].

La glace sèche est un solide moléculaire dont la structure de type pyrite (phase I) avec un groupe d'espace  $Pa\bar{3}$  [16, 17]. Un grand nombre d'études théoriques [18-23] et expérimentales [24, 25] ont été menées pour mieux comprendre les transitions de phases du  $CO_2$  non moléculaires.

Sous haute pression, la glace sèche subit des transitions de phases qui induisent l'apparition d'autres phases telles que le solide moléculaire (phase III) avec un groupe d'espace  $Cmca$ . La découverte du composé de type tridymite (phase V) avec un groupe d'espace  $P2_12_12_1$  [21, 24, 26] a mené les chercheurs à évaluer la possibilité d'autres phases du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) solide non moléculaire telles que la phase tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$  et la phase

orthorhombique de type  $\text{CaCl}_2$ -  $Pn\bar{n}m$  connues toutes les deux sous le nom de phase II ou phases intermédiaires et une autre phase orthorhombique (phase IV) avec le groupe d'espace  $Pbcn$  [27-29]. Ainsi, le comportement du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire sous haute pression est un sujet de nombreux débats scientifiques sachant et étant donné que différentes phases du dioxyde de carbone peuvent se présenter sous forme de phases solides moléculaires [30, 31], de phases non moléculaires [32], ou les phases  $P4_2/mnm$  ou  $Pn\bar{n}m$  [29, 33] intermédiaires.

A notre connaissance, ceci est la première étude théorique sur le comportement structural et dynamique du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire sous l'effet de la pression dans dix-sept différentes phases candidates. Nos calculs, ont été effectués avec la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34, 35] et en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) [36, 37] pour le terme d'échange et corrélation. Nous avons aussi établi la présence d'un chemin de transition de phase favorable sous pression pour la structure non moléculaire du  $\text{CO}_2$ .

Dans ce travail, à l'aide des calculs de premiers-principes, nous avons présenté une étude complète de la stabilité structurale et dynamique du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans différentes phases. Les propriétés thermiques ont été aussi évaluées afin de fournir une compréhension globale de la nature et du comportement du  $\text{CO}_2$  solide dans ces différentes phases.

Le manuscrit est scindé en parties distinctes. Dans le chapitre I, nous présentons le cadre théorique des calculs ab-initio dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la DFT. Ensuite, à travers le chapitre II, nous rappelons les principes de base de la méthode utilisée qui est : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-APW +  $l_0$ ). Le troisième chapitre réservé pour la présentation des résultats, sera consacré dans sa première partie à l'étude des propriétés structurales de dix-sept polymorphes solides du  $\text{CO}_2$  non moléculaire. Dans sa deuxième partie on développe des études sur les propriétés dynamiques du  $\text{CO}_2$  solide non-moléculaire. Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les nouveautés présentées par ce travail dans l'étude des transitions de phase du dioxyde de carbone sous haute pression.

# Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs

## I. Introduction

La physique des matériaux consiste à la compréhension et l'exploitation des phénomènes régissant les différentes interactions entre les constituants de la matière (atome, électrons et noyaux). Naturellement toutes les propriétés des matériaux peuvent être connues si l'on dispose d'outils efficaces pour l'exploration de la matière sans passer par l'analyse expérimentale.

Les méthodes *ab-initio* se révèlent être des outils de choix, permettant de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative dans le cadre de la physique quantique, qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger.

Résoudre l'équation de Schrödinger à  $N$  particules, s'est avéré une tâche ardue pour tous les scientifiques. Néanmoins, plusieurs approximations ont été proposées afin d'approcher au mieux les solutions de l'équation. Partant de l'approximation de Born Oppenheimer, passant par celles de Hartree et Hartree-Fock et enfin la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est incontestablement l'outil quantique le plus pointu pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes à  $N$  corps [38].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [34, 35, 38-40] permet la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide. Elle permet ainsi de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Développée au milieu des années 60, la densité électronique  $\rho(r)$  y occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à  $N$  corps  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Dans ce chapitre, on exposera les fondements de la DFT et nous détaillons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

## II. Le problème à $N$ corps

La caractérisation des propriétés d'un matériau (un solide en ce qui nous concerne) est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un système. L'étude quantique d'un solide soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, associée à l'ensemble des particules ( $N$  électrons et  $M$  noyaux) qui constituent le solide. Cette équation, découverte en 1926 porte le nom de son père Erwin Schrödinger, est donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

où  $H$  désigne l'Hamiltonien du système et où  $\psi$  et  $E$  sont respectivement le vecteur et la valeur propre du système, soit la fonction d'onde d'un état stationnaire et son énergie. L'Hamiltonien du solide dans sa globalité, est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{I.2})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.3})$$

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons,

$T_N$  : l'énergie cinétique des noyaux,

$V_{N-N}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

$V_{N-e}$  : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$V_{e-e}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$\nabla^2$  : L'opérateur Laplacien,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$\hbar$  : La constante de Planck réduite ( $\hbar = h/2\pi$ )

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: Si nous pouvons résoudre cette équation, nous connaissons tout sur le système (*if we can solve this equation we know everything about the system*). Il n'est cependant pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

## II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (I.3) est l'approximation de Born et Oppenheimer [41] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux,

compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{I.4})$$

où  $\Psi_N(R)$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\Psi_e(r, R)$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position  $R$ .

On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien de l'équation (I.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [41] peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{I.5})$$

Si on remplace les équations (I.4) et (I.5) dans l'équation (I.1), on obtient:

$$H\Psi_e(r, R) = E\Psi_e(r, R) \quad (\text{I.6})$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [42] puis Fock [43, 44] ont considéré que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

## II.2. L'approximation du champ auto-cohérent

### II.2.1. L'approximation de Hartree

La tentative prise par Hartree [42] exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques (spin-orbitales). Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. La fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{I.7})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I.8})$$

Dans l'équation (I.8) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V_{eff}(r)$  est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.8) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad (\text{I.9})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(r')$ . En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$  provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{I.10})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (I.11)$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (I.12)$$

La relation densité-potentiel est obtenue par l'équation de Poisson:  $\Delta V_H = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$  où  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree en  $r$  et  $\rho(r)$  est la densité électronique.  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

La fonction d'onde représentée par l'équation (I.7) n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

### II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N) \quad (I.13)$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde poly électronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945).

Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N)$ . Cette égalité n'est possible que si  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$ . L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction

d'onde qui tient compte de cette propriété est celle de l'approximation de Hartree-Fock (HF), élaborée dans les années 1930 [43, 44] et a été introduite pour remédier et généraliser le concept de l'approximation de Hartree en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de John Clark Slater construit à partir de  $n$ -spin orbitales donné par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde  $\psi$  (l'équation (I.7)) sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte plus finement de toutes les interactions. Cette approximation donne de bons résultats en physique moléculaire mais pour les solides, elle est non fiable. Dans le cas des métaux l'approche HF conduit à des contradictions avec l'expérience puisqu'elle trouve une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Ceci met une évidence, les effets de corrélation entre électrons sont absents dans cette approximation.

Ces limitations ont été Contournées en partie par l'approximation de la fonctionnelle de densité (DFT), où c'est à Partir de la densité électronique et non des fonctions d'onde que l'équation de Schrödinger est résolue. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et permet aussi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

### III. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée  $\rho(r)$ , est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

$\rho(r)$  détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume  $dr$  et représente ainsi une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon-x.

Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) est une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio dont ces origines date depuis la fin des années 1920 dans le modèle développé par Thomas-Fermi [45, 46]. Développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn dès 1964 et par Kohn et Sham en 1965, la DFT est une reformulation du problème à  $N$  corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique, consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Cette théorie repose également sur :

- Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [34];
- Le principe de résolution de Kohn-Sham [35].

### III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [34, 35] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

**Théorème 1 :** L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité de particules  $\rho(r)$  pour un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$  donné.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [47]), en raisonnant par l'absurde : Considérons deux potentiels externes  $V_{\text{ext}1}$  et  $V_{\text{ext}2}$  provenant de la même densité électronique  $\rho(r)$ . Nous avons deux Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$  avec la même densité électronique pour l'état

fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes  $\psi_1$  et  $\psi_2$ . Le théorème variationnel nous donne :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \quad (I.15)$$

où  $E_1^0$  et  $E_2^0$  sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$ . Effectuons le même raisonnement sur l'application de  $H_2$  sur  $\psi_1$  et  $\psi_2$ .

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle$$

$$E_2^0 < E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \quad (I.16)$$

En sommant les deux relations (I.15) et (I.16), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (I.17)$$

Cette relation (I.17) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

**Théorème 2 :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [34] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (I.18)$$

En d'autres termes, pour une densité  $\rho(r)$  associée un potentiel  $V_{ext}$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique. Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Attendu que  $\rho(r)$  détermine  $N$  et  $V_{ext}(r)$  et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'énergie potentielle  $V[\rho]$  et l'énergie totale  $E[\rho]$  on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr$$

avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (I.19)$$

La fonctionnelle  $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$  est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe

$V_{ext}(r)$ . Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [48] se sont intervenues par l'introduction d'un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif dont le but d'avoir une résolution a ce problème.

### III.2. Le principe de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction. Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point  $r$  n'est pas

influencée par la densité au point  $(r + dr)$ . Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique [45, 46] en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. La faiblesse de cette démarche résidait cependant dans le terme d'énergie cinétique en absence d'orbitales et qui c'est opposé a atteindre une précision satisfaisante. Quarante ans plus tard, l'approche proposée par Kohn et Sham [35] s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système : le terme d'échange-corrélation et dont elle fournit une approximation. Cette approche est composée de deux approximations Permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

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

Le principe de Kohn-Sham [35] a permis de faire un grand progrès dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental de ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel extérieur  $V_{\text{eff}}(r)$ . Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif et le système réel de sorte que la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des  $N$  fonctions d'ondes des particules libres. Le système d'électrons non interagissant a une fonction d'onde exprimée par un unique déterminant de Slater :

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (\text{I.20})$$

Ce déterminant de Slater va permettre de décrire le système d'électrons sans interactions. La densité de Kohn-Sham du système, que ce soit celui réel ou fictif, s'écrit en fonction des  $N$  fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{I.21})$$

La fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  est ensuite décomposée en plusieurs parties, une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et une partie modélisant les échanges et la corrélation dans le système :

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T + V_{ee} \\ &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\ &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\ &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\ &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\ &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

Dans l'expression de l'équation (I.22),  $T_s$  est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant qui baignent dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (\text{I.23})$$

dont il est possible de déterminer l'expression non comme une fonctionnelle de la densité mais comme l'énergie cinétique du déterminant de Slater associé :

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{I.24})$$

$E_H$  ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.25})$$

Le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}$  comprend la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif ('électrons non interagissant) et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Le terme d'échange corrélation contient donc

toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce terme est inconnu, rendant impossible la connaissance de la fonctionnelle  $F[\rho]$  et donc la résolution du problème.

Nous allons maintenant remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système de  $N$  électrons par la résolution de l'équation associée à un système de  $N$  électrons sans interaction menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière itérative, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (I.26)$$

$$\text{avec } V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$$

Dans l'équation (I.26),  $\varepsilon_i$  représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde :  $\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij}$  ' (I.27)

$\delta_{ij}$ : est le symbole de Kronecker standard.

L'introduction du système de  $N$  électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de  $N$  électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Néanmoins, toute la difficulté du problème se retrouve cachée dans le potentiel d'échange et corrélation. En effet, il n'existe aucune méthode permettant d'approcher ce potentiel de manière systématique. Ainsi si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu et que la densité du problème à  $N$  corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, alors l'énergie de l'état fondamental serait connue exactement. Différents travaux ont été effectués pour trouver des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par l'Hamiltonien mono-électronique. Nous

expliciterons en détails les plus populaires d'entre elles dans le paragraphe suivant. Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, Fig. I.1), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{\text{eff}}$  est obtenu pour lequel l'équation (I.26) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation était connu. A l'heure actuelle, aucune forme analytique exacte n'existe pour le terme d'échange-corrélation. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

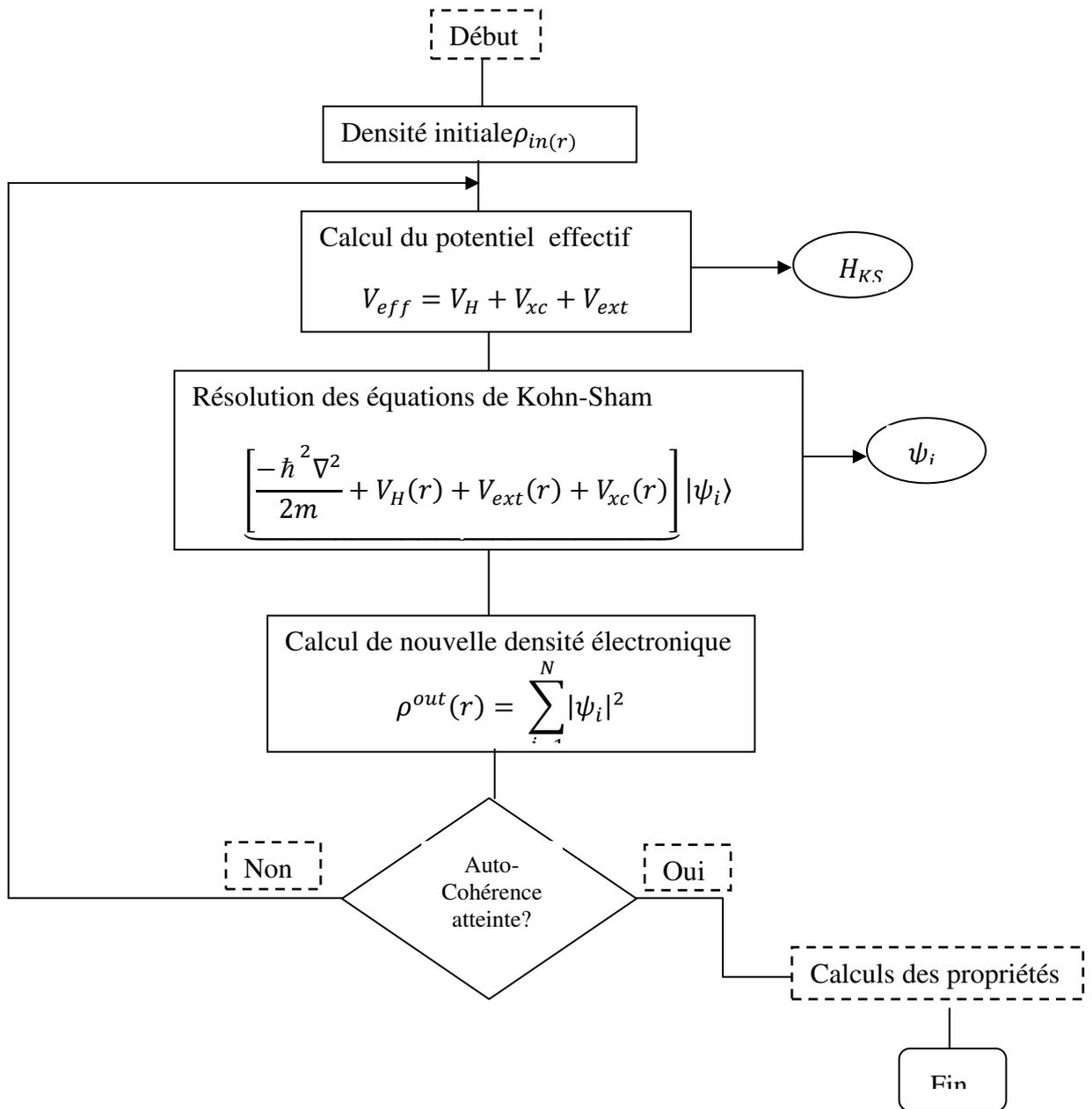


Fig. I.1: Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [35].

### III.3. Le terme d'échange-corrélation

Il faut signaler que l'approche de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}(\rho)$  était connue. Cependant, l'expression explicite de la fonctionnelle n'étant pas connue, il est alors nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximations pour évaluer cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [34, 35] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La méthode de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable de pouvoir écrire  $E_{xc}$  comme une fonctionnelle locale ou proche local de la densité et introduire une énergie par électron  $\varepsilon_{xc}$ , ceci dit que l'énergie  $E_{xc}$  peut être exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique, écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) dr \quad (\text{I.28})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle ne dépend que de la densité  $\rho(r)$  dans un voisinage de  $r$  ce qui confirme la qualification locale de la fonctionnelle, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{I.29})$$

$$\text{Soit } E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{I.30})$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons aborder quelques définitions des plus répondues d'entre elles.

### III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale LDA [48] on s'appuyant sur les deux hypothèses :

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

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (\text{I.31})$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme  $\rho(r)$ . Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [49]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [50] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (\text{I.32})$$

avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (\text{I.33})$$

$a_0$  est le rayon de Bohr et  $\rho$  la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27.211 eV).

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [51] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [50].

Bien qu'elle est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

### III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme amélioration des calculs obtenus par la LDA, on trouve l'approximation qui tient compte des variations locales de la densité  $\rho(r)$  à travers son gradient  $\nabla\rho(r)$ . Cette approche s'appelle l'approximation du gradient de la densité (GGA) [52, 53]. Grace à cette modification, la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. La fonctionnelle dans le formalisme de la GGA s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (\text{I.34})$$

La contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme, dans laquelle  $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})])$ ;  $\rho(\vec{r})$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description LDA, elle permet d'améliorer les énergies totales [54], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structure distinctes [55], les propriétés magnétiques des composés et à allonger et assouplir les liaisons.

Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes  $d$  ou  $f$  étroites) sont mal décrits. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew *et coll.* [56-59] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew *et coll.* (1996) [60, 61].

### III.6. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ( $\rho \uparrow$  est différent de  $\rho \downarrow$ , qui représentent respectivement les densités électroniques de spins majoritaires et minoritaires). L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non. L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) ou la GGA sont données par ses expressions :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow|, |\nabla \rho \downarrow|) dr \quad (I.35)$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew *et coll.* [51] comme celle de von Barth et Hedin [62].

## IV. L'implémentation pratique de la DFT

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

Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux choix d'implémentation de la DFT et introduire l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points  $k$ .

## IV.1. Les principaux choix d'implémentation

Voir la nature des équations de Kohn-Sham, il n'existe pas une implémentation unique de la DFT qui soit applicable de façon identique et efficace pour tous les systèmes à nos jours. Cependant, il existe un certain nombre d'approches distinctes qui ont été mises en pratique pour le traitement des termes apparents dans l'équation de KS. Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique, l'énergie d'échange-corrélation, le potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{ext}$  ainsi que les vecteurs de base. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation [63] :

$$\underbrace{\left[ \underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{(a)} + V_H(r) + \underbrace{V_{ext}(r)}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(r)}_{(c)} \right]}_{H^{KS}} \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)} = \varepsilon_i \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)}, \quad i = 1, \dots, N_e$$

(i) L'énergie cinétique peut être traitée de façon relativiste ou non, dépend du numéro atomique des éléments qui composent les systèmes.

(ii) Potentiel d'interaction  $V_{ext}$ . Pour le traitement du potentiel d'interaction électron-noyau, deux types de potentiels ont été adaptés.

(a) Les pseudo-potentiels

(b) Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un "pseudo-potentiel". De la même façon, une base "Augmented Plane Wave" est typiquement utilisée dans un traitement "tous électrons" en appliquant les "conditions aux limites périodiques".

(iii) Terme d'échange-corrélation: Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie. Les deux approximations LDA et GGA sont généralement les plus utilisées

(iv) la Base de développement de la fonction d'onde : on retient généralement deux classes

(a) Base numérique de type ondes planes.

(b) Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

## IV.2. La résolution des équations de Kohn-Sham

Grâce à l'utilisation de la théorie DFT, le problème complexe de la résolution d'équation de Schrödinger à  $N$  corps se réduit à celui d'un Hamiltonien mono électronique donné par les équations de Kohn-Sham:

$$\underbrace{\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (\text{I.36})$$

Dès lors, la résolution de cette équation différentielle peut-être vu comme un problème aux valeurs propres. Pour cela, on développe les fonctions d'ondes mono-électroniques sur des fonctions de base. La base est choisie comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\psi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b \quad (\text{I.37})$$

Où les  $\varphi_p^b$  sont les fonctions de base et les  $C_p^m$  sont les coefficients d'expansion correspondants [64]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients  $C_p^m$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

On substituant (I.37) dans (I.36), on obtient un système à valeur propre :

$$\begin{bmatrix} \dots \dots \\ \vdots \langle \varphi_i^m | H_{KS} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle \vdots \\ \dots \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.38})$$

En utilisant quelques techniques matricielles standard, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I.39})$$

où  $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$  et  $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$  représentent respectivement les matrices Hamiltonienne et de recouvrement. Donc le problème d'Hamiltonien du cristal c'est réduit à un problème de valeurs propres qui est simple à résoudre.

Cependant, la décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique, alors les fonctions d'onde  $\psi_m$  doivent être exprimées comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base.

Le choix de la base est crucial car à proximité d'un atome les fonctions d'onde ainsi que le potentiel sont de nature atomique, c'est à dire que ces deux grandeurs physiques sont de symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. Contrairement, dans la région interstitielle (entre les atomes) ces mêmes quantités sont lentement variables. De plus, toute base doit être qualifiée de certains critères pour atteindre la convergence, cette qualification se concrétise par la simplicité, le biais, l'efficacité et la complétude de la base ou :

- L'efficacité, se réfère au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence
- Biais, qui décrit la capacité d'une base à favoriser plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux)
- La simplicité de la base qui correspond à la difficulté d'estimation des éléments de matrice des différents opérateurs
- La complétude de la base, qui correspond à la possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

En regardant tout ça, diverses méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient : la méthode du pseudo potentiel [65], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals ou LCAO) [66-69], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO) [70] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [71].

Dans le cadre de ce travail on s'y appuyé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite par Andersen. Sert, cette méthode est lourde en temps de calcul, mais elle est la plus précise. Ces détails seront développés dans ce qui suit.

## Chapitre II : La méthode FP-LAPW

## I. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable, la première alternative est la base APW introduite par Slater [72, 73], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) développée par Andersen [71] est l'une des méthodes les plus précises, représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. On note ainsi que dans la méthode LAPW, une nouvelle technique a été ajoutée pour la résolution de l'équation de Poisson [74] et que le potentiel est développé sous la forme:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Le potentiel  $V(r)$  a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «Full Potential Linearized Augmented Plane Waves», appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

## II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde des matériaux réels se comportent très différemment selon qu'elles sont proches ou non de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde a une période relativement grande entre les atomes. En revanche, proche du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement en raison du potentiel fortement attractif ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalisation entre les

fonctions d'onde de cœur et de valence. Ces variations rapides sont à l'origine d'une des difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le problème consiste en effet à déterminer une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire convenablement les fonctions d'onde des électrons de valence, dans la zone caractéristique de la liaison chimique, tout en prenant en compte ses oscillations rapides proches du noyau.

Dans le cas de solides périodiques, les fonctions d'onde électronique peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [75], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [76]:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.2})$$

où  $\vec{G}$  et  $\Omega$  représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de  $\psi$  nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Toutefois, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour la description des électrons de cœur et des oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Il existe plusieurs méthodes permettant de s'affranchir de ces difficultés. Tout d'abord, une représentation des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau est envisageable à partir de l'augmentation de la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées. Ces dernières peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode permet de prendre en compte tous les électrons, de cœur et de valence et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [64, 77].

Cette méthode élaboré par Slater [72] est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaire à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon  $R_\alpha$ , tandis qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont considérés libres et par conséquent leurs comportement sont représentés par des ondes planes), d'une autre façon la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique et ceci fait intervenir l'approximation Muffin tin pour la description du potentiel cristallin. En conséquence, les fonctions d'ondes sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.1).

Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante:

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

où

$\Omega$  : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^\alpha(r, E)$  : La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$  : L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

$R_\alpha$  : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

$lm$  : est l'index du moment angulaire

$\vec{k}$  : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

$\vec{G}$  : Un vecteur du réseau réciproque

La fonction  $u_l^\alpha(r, E)$  est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie  $E$ , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.4})$$

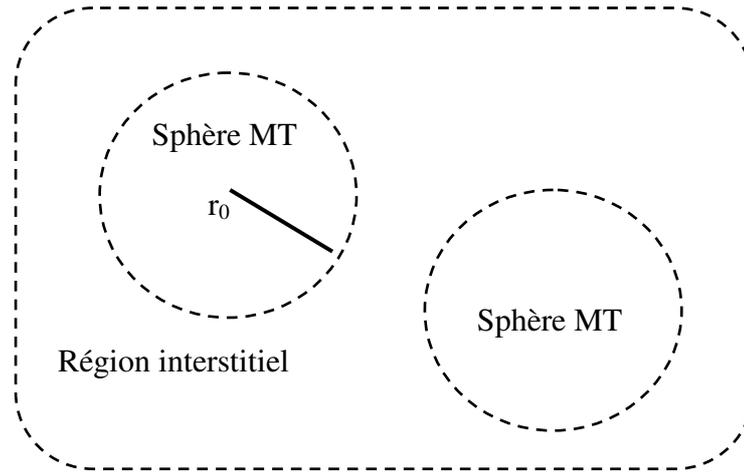
$V^\alpha(r)$  et  $E_l$  représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [71] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.5})$$

où  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_2$  et  $E_1$ , respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.



**Fig. II.1:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.

Les orbitales de KS sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde plane APW. A l'intérieur de la sphère peut être décrite de façon exacte si l'énergie  $E$  dans les fonctions de base de APW est égale à l'énergie propre, par conséquent, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propre. Ceci mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige à son tour de changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant  $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})$ , un procédé compliqué par la présence d'asymptotes (à la frontière de la sphère ou se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

### III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [71] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  avec la fixation de l'énergie  $E_l$ . Ce choix résous le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser un  $u_l^\alpha(r, E)$  construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de  $u_l^\alpha(r, E)$  à partir des quantités connues. En effet un  $u_l^\alpha(r, E)$  est

construit à une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2], \quad \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions  $u_l^\alpha(r, E)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  doit satisfaire la condition suivante [64]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r \dot{u}_l^\alpha(r, E) \quad (\text{II.7})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $U_1$  et  $U_2$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$  une combinaison linéaire de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres de coupures (cut-off)

$(R_\alpha^{min} k_{max})$  et  $l_{max}$  ou :

$R_\alpha^{min}$ : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

$k_{max}$ : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

$l_{max}$ : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

### III.1. Le rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$  et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande à le même  $l$ .

### III.2. La construction des fonctions radiales

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie et Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cut-off du moment angulaire  $l_{\text{MAX}}$  et pour la représentation du cut-off  $G_{\text{MAX}}$  des ondes planes dans la sphère MT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que  $R_{\alpha}^{\text{min}} k_{\text{MAX}} = l_{\text{MAX}}$ . En pratique  $l_{\text{MAX}}$  est fixé à 10 et  $R_{\alpha}^{\text{min}} k_{\text{MAX}}$  appartient à l'intervalle [43, 44, 47].

### III.3. La détermination des potentiels

#### III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel défini dans les équations de KS se compose d'un terme d'échange et de corrélation et d'un terme de Coulomb  $V_c(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire  $V_{ei}$ .  $V_c(r)$  est déterminé par la densité de charge (électronique et nucléaire) à partir de l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ( $e^2=1$ ) :

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.9})$$

En se basant sur les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée dans une petite zone, mais en générale la solution dans l'espace réel n'est pas directe. Cependant, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque ce qui donne une solution plus aisée, donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (\text{II.10})$$

Avec  $G$  vecteur du réseau réciproque

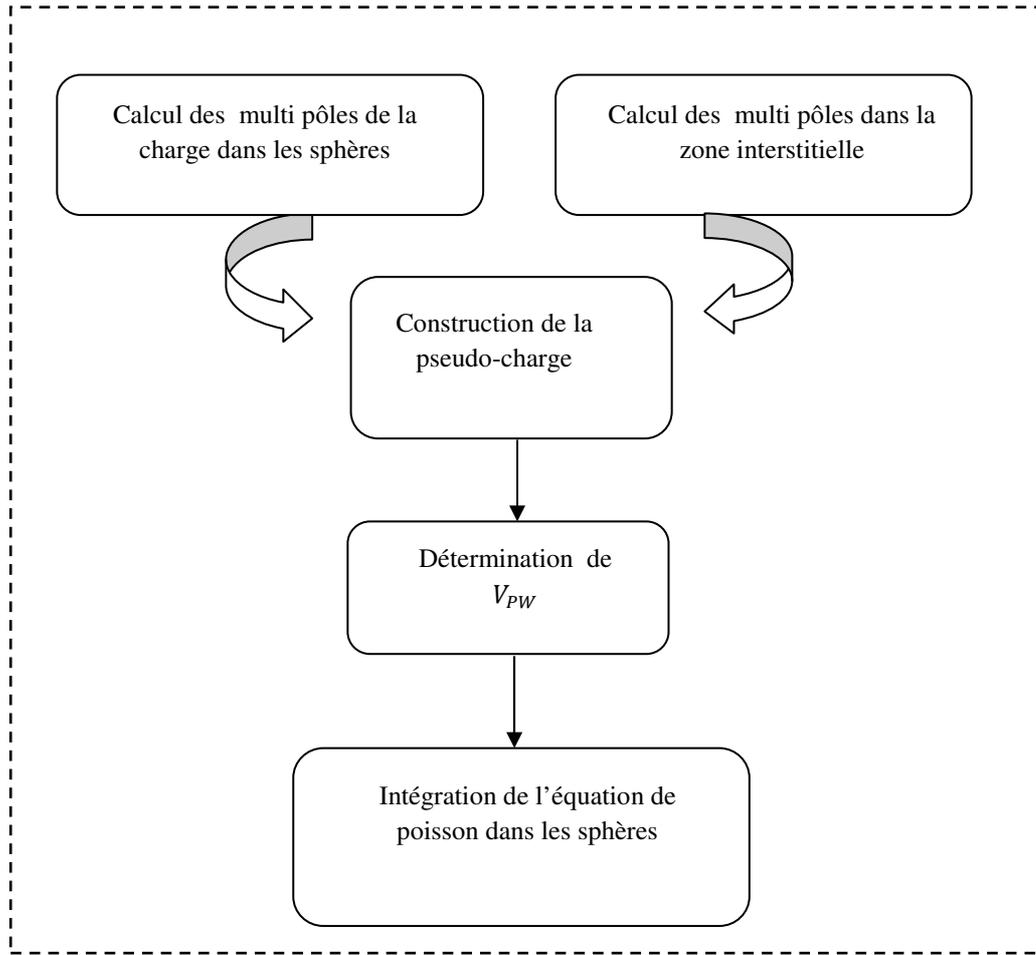
Dans la méthode LAPW, la densité  $\rho(r)$  est composée de la densité de cœur qui varie rapidement d'où le développement de Fourier pour  $\rho(G)$  ne converge pas. Cependant, un comportement à court porté de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. A ce stade, Hamann [78] et Weinert [79] se sont intervenus et ont développé une méthode de résolution dite hybride, qui est basée sur les observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et la composante qui varie rapidement est confinée dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II.11})$$

La procédure est connue sous le nom de la méthode du pseudo charge, est illustrée dans la figure II.2.



**Fig. II.2:** Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

Les multi-pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression:

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,v} dr \quad (\text{II.12})$$

$\rho_v(r)$  est l'harmonique du réseau.

Les multi-pôles d'ondes planes,  $q_{PW}$  sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel:

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha)) \quad (\text{II.13})$$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

La pseudo-charge déterminée doit être égale à la charge originale dans la région interstitielle et possède les mêmes multi pôles à l'intérieur de chaque sphère. L'obtention de la

pseudo-charge c'est réalisée par l'addition des fonctions lentement variables nulles à l'extérieur des sphères et qui ont des multi pôles égales à la différence entre celles de la charge dans les sphères et celles des ondes planes. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{II.15})$$

$r$  est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme à  $(N-1)$  dérivées continues et une transformé de Fourier. En utilisant le développement de la fonction de Bessel (équation (II.13)), les  $q_{lm}$ s'écrivent sous la forme :

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II.16})$$

Puisque Weinert [79] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier est fonction de  $N$ , alors comme valeur pratique, on prend  $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{max}$  avec  $G_{max}$  est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle.

Suite a l'addition de la transformée de Fourier de l'équation (II.15) aux coefficients interstitiels des ondes planes, Le potentiel de Coulomb,  $V_{PW}(r)$ , peut être déterminé directement en utilisant l'équation (II.17). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct aux limites des sphères, les conditions aux limites sont connues et par conséquent il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste a utilisée l'équation ( $\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$ ) pour déterminer le potentiel  $V_{PW}(r)$  aux les limites des sphères en un développement en harmoniques du réseau. Ceci est effectué et de façon simple par les équations si dessous car les  $K_\nu$  sont orthonormés :

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_\nu V_\nu^{PW}(r) K_\nu(r),$$

alors

$$V_\nu^{PW}(r) = \sum_\nu C_{\nu,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.17})$$

Par l'utilisation d'une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel sphérique est calculé et il est donné par:

$$\begin{aligned} V_\nu(r) = & \\ & V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r}{R}\right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_\nu(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_\nu(r') \right\} - \\ & \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_\nu(r') \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

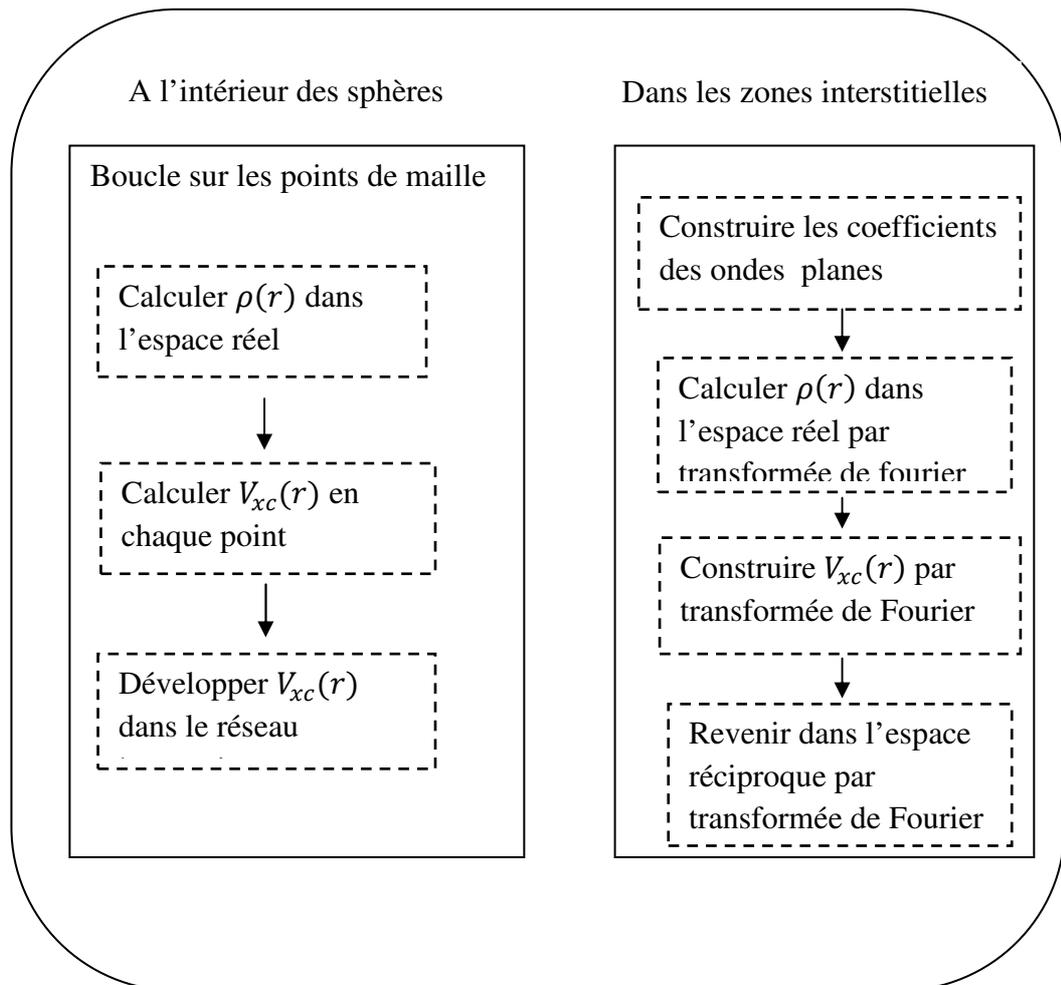
Comme mentionné précédemment, le potentiel d'échange et corrélation est calculé via les approximations classiques, l'approximation de la densité locale (LDA) [80, 81] et ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [56, 58, 82]. A l'opposé du potentiel coulombien, le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire, il doit donc être calculé dans l'espace réel, la ou il est diagonale. La procédure consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  et faire une transformé inverse vers la représentation LAPW. Les étapes de calcul sont données par le diagramme de la Fig. II.3.

On utilisant la transformé de Fourier [83, 84], on représente directement la charge interstitielle dans l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en chaque points de la maille, ensuite une transformée de Fourier est utilisée pour transformer  $V_{xc}(r)$  de l'espace réel à la représentation en ondes planes.

Mattheiss [85] a utilisé la formule de Wigner [86] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{II.19})$$

La même procédure est refaite a l'intérieur des sphères, mais avec des valeurs différentes de la densité  $\rho(r)$  et avec la prise en compte de la nature de potentiel dans cette zone qui est de symétrie sphérique. Le calcul de  $V_{xc}(r)$  dans les sphères peut se faire séparément pour chaque valeur radiale. La transformation inverse pour représenter  $V_{xc}(r)$  en harmonique du réseau est effectuée en faisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.



**Fig. II.3** : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant : Par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [87, 88] et les éléments des métaux de transition [89, 90]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a :

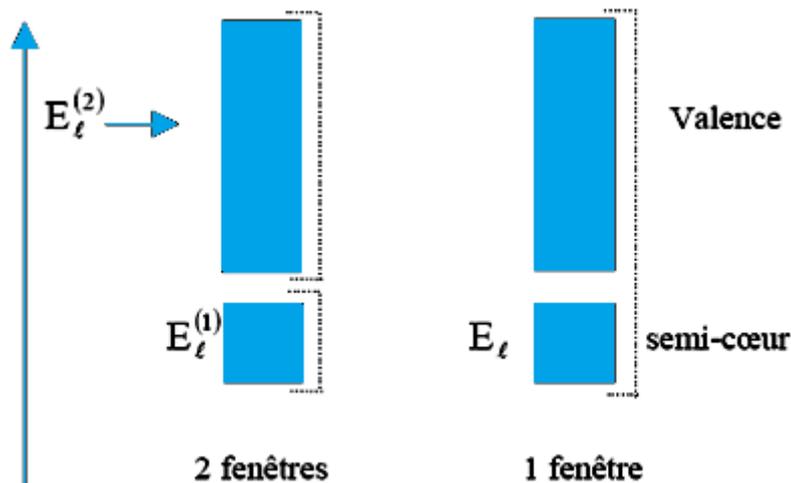
- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [64, 89]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. II.4.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Fig. II.4:** Exemple de fenêtres d'énergies avec un état semi-cœur.

### III.5.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Divers propositions ont été faites par Takeda et Kubler [91], Petrů et Smrčka [92], Smrčka [93], Shaughnessy *et coll.* [94], Sjöstedt *et coll.* [95]. Récemment, Singh [96] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.20})$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

## IV. La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [96] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui mène à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locales dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ .

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO}U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO}\dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO}U_l^\alpha(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné  $\alpha$ . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites

de sphère Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$ . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états  $p$  et  $d$  sont ajoutées, la base augmente de  $3+5=8$  fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

## V. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt *et coll.* [95] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les caractéristiques de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant un  $U_l$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- (a) des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

- (b) des orbitales locales :

$$\varphi_{lm}^{\alpha, lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Les orbitales locales «*lo*» sont relativement similaires aux orbitales «LO», mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,lo}$  et  $B_{lm}^{\alpha,lo}$  ne dépendent plus de  $\vec{k}$  et sont déterminés par la condition que ces orbitales «*lo*» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$  et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{\alpha}^{min}k_{max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

### V.1. La méthode APW+*lo* (+LO)

Avec la méthode APW+*lo* le même problème des états semi-cœur apparaît comme dans la méthode LAPW. Il sera traité de la même manière: par addition d'une orbitale locale dans la base[77].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés par la condition que ces orbitales « LO » sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$  et normalisées.

## VI. Le code WIEN2K

Le code Wien2k développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il présente l'outil numérique dont les calculs de ce travail ont été effectués, il se base sur un formalisme d'ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [55, 97-99]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères et par des ondes planes dans la région interstitielle. Il s'agit d'un code à potentiel total, aucune

approximation sur le potentiel n'étant faite dans le calcul de la densité électronique et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées avec une forme "exacte" à la fois dans les sphères atomiques et dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque utilisé. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin  $R_{MT}^{min}$  et est donné par le produit  $R_{\alpha}^{min} k_{max}$  [77]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [100, 101].

Ce programme consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II.5). L'initialisation consiste à exécuter des petits programmes auxiliaires qui génèrent:

- *nn*: Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- *sgroup*: Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier *case.struct*.
- *lstart*: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- *symmetry*: il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- *kgen*: il génère une maille dans la zone de Brillouin (le nombre de points  $k$ ).
- *dstart*: il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field) par la superposition des densités atomiques générées dans *lstart*.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

- *lapw0*: génère potentiel pour la densité.
- *lapw1(up/dn)* : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- *lapwso*: inclus le couplage spin orbite.
- *lapw2(up/dn)*: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- *lcore*: calcul les états du cœur et les densités.
- *mixer*: mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$ ,  $G_{MAX}$  et le nombre de  $k(N_{kpt})$ ). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et sont déterminant pour la précision et le temps du calcul.

$R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$ : correspond au produit entre le plus petit rayon de la sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $k$  présente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à  $(k_{MAX})^3$  et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à  $(k_{MAX})^9$ .

$G_{MAX}$ : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

$l_{MAX}$ : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

$R_{MT}$ : le rayon de la sphère muffin-tin.

$N_{kpt}$ : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce au code WIEN2K [102] d'avoir accès aux différentes propriétés du solide telles que les moments magnétiques, énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

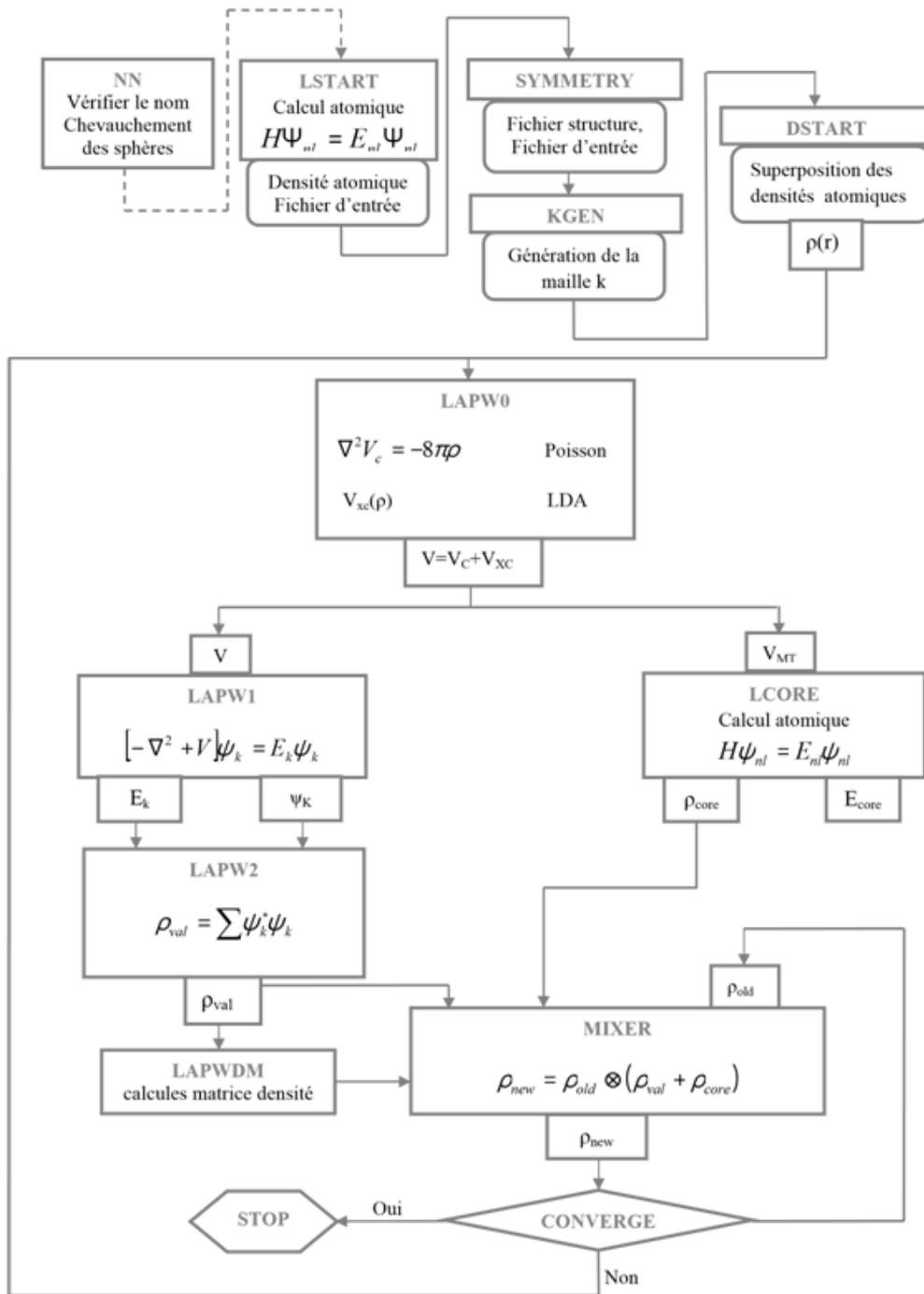


Fig. II.5: Structure du programme WIEN2K [102]

## Chapitre III : Résultats et Interprétations

## I. Détails de calcul

Les configurations électroniques et les paramètres physiques du carbone et l'oxygène sont illustrés dans le Tableau III.1. A l'état ordinaire, on remarque que l'oxygène cristallise dans une structure cubique et est paramagnétique, contrairement au carbone qui cristallise dans la structure hexagonale compact et présente un état diamagnétique. D'après l'échelle de Pauling [103], l'oxygène est plus électro-négatif que le carbone.

**Tableau III.1:** Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire.

Z	Série chimique	Configuration électronique	État ordinaire	Électro-négativité Pauling [103]	Structure cristalline
C	6 Non-métal	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	Diamagnétique	2.55	hcp
O	8 Non-métal	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	Paramagnétique	3.44	cubique

Dans cette étude, nous avons effectué des calculs de l'énergie totale à l'aide du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34, 35] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ainsi que des orbitales locales (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [102]. C'est une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel total ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation récente du gradient généralisée (GGA) avec la prescription PBEsol [36, 37]. Les orbitales, la densité de charge et le potentiel ont été étendus en utilisant des harmoniques sphériques dans les sphères muffins-tin, avec un cut-off  $l_{\max}=10$ . Les ondes planes ont été utilisées dans la description de la région interstitielle.

Les configurations électroniques des atomes utilisées dans cette étude sont: C: [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> and O: [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. Dans nos calculs et pour les différentes structures étudiées, on a traité les états C (2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>) et O (2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>) comme étant des états de valence.

Les groupes d'espaces des différentes phases (avec numéro du groupe d'espaces) utilisées dans notre calcul dans l'étude de la stabilité structurale du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire sont réparties comme suit: la phase cubique  $P\bar{a}3$  (205), la phase tétragonale  $P4_12_12$  (92), la phase tétragonale  $P\bar{4}m2$  (115), la phase tétragonale  $I\bar{4}2d$  (122), la phase tétragonale  $P4_2/mnm$  (136), la phase tétragonale  $P4_2/nmc$  (137), la phase orthorhombique  $P2_12_12_1$  (19), la phase orthorhombique  $Pna2_1$  (33) (avec 4 formules unités par maille), la phase orthorhombique

$Pna2_1$  (33) (avec 8 formules unités par maille), la phase orthorhombique  $Pbam$  (55), orthorhombique  $Pnmm$  (58), la phase orthorhombique  $Pbcn$  (60), la phase orthorhombique  $Pbca$  (61), la phase orthorhombique  $Pnma$  (62), la phase orthorhombique  $Cmca$  (64), la phase orthorhombique  $Ibam$  (72), et la phase monoclinique  $P2_1/c$  (14) telles que présentées sur la figure III.1 et dont les coordonnées sont donnés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2:** Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases utilisées dans notre calcul pour le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire.

Phases	Groupe d'espace	N°	C(I)	C(II)	O(I)	O(II)	O(III)	O(IV)
Cubique	$Pa\bar{3}$	205	4a		8c			
Tétraгонаle	$P4_12_12$	92	4a		8b			
	$P\bar{4}m2$	115	1c		2g			
	$I\bar{4}2d$	122	4a		8d			
	$P4_2/mnm$	136	2a		4f			
	$P4_2/nmc$	137	2a		4d			
Orthorhombique	$P2_12_12_1$	19	4a	4a	4a	4a	4a	4a
	$Pna2_1$ (4 formules unités par maille)	33	4a		4a	4a		
	$Pna2_1$ (8 formules unités par maille)	33	4a	4a	4a	4a	4a	4a
	$Pbam$	55	4h	4g	4h	4h	4g	4g
	$Pnmm$	58	2a		4g			
	$Pbcn$	60	4c		8d			
	$Pbca$	61	4a		8c			
	$Pnma$	62	4a		4c	4c		
$Cmca$	64	4a		8f				
$Ibam$	72	4a		8j				
Monoclinique	$P2_1/c$	14	4e		4 <sup>e</sup>	4e		

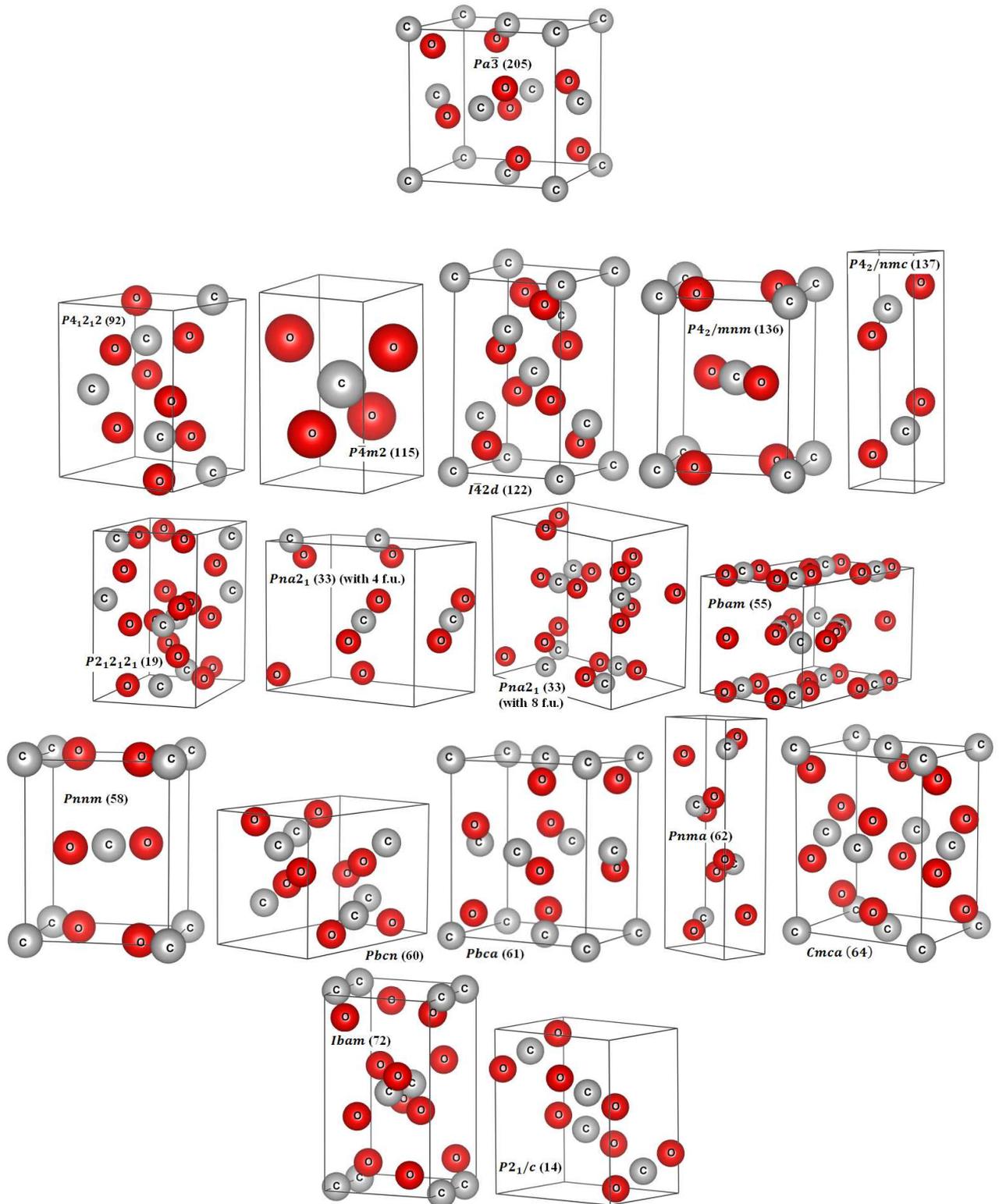
Les échantillonnages en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [104] des points spéciaux  $k$  de  $11 \times 11 \times 11$  pour la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  cubique (205),  $12 \times 12 \times 9$  pour la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  (92),  $13 \times 13 \times 8$  pour la phase tétraгонаle  $P\bar{4}m2$  (115),  $11 \times 11 \times 11$  pour la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  (122),  $12 \times 12 \times 9$  pour la phase tétraгонаle de type rutile  $P4_2/mnm$  (136),  $17 \times 17 \times 5$  pour la phase tétraгонаle  $P4_2/nmc$  (137),  $15 \times 9 \times 9$  pour la phase orthorhombique  $P2_12_12_1$  (19),  $14 \times 9 \times 10$  pour la phase  $\gamma$ -cristobalite  $Pna2_1$  (33) (avec 4 formules unités par maille) et  $15 \times 9 \times 9$  pour la phase  $\gamma$ -cristobalite  $Pna2_1$  (33) (avec 8 formules unités par maille),  $13 \times 8 \times 13$  pour la phase orthorhombique  $Pbam$  (55),  $13 \times 11 \times 9$  pour la phase orthorhombique  $Pnmm$  (58),  $14 \times 8 \times 12$  pour la phase columbite  $Pbcn$  (60),  $11 \times 14 \times 9$  pour la phase brookite  $Pbca$  (61),  $13 \times 22 \times 5$  pour la phase cotunnite  $Pnma$  (62),  $14 \times 14 \times 7$  pour la phase orthorhombique  $cmca$  (64),  $11 \times 11 \times 11$  pour la phase orthorhombique  $Ibam$  (72) et  $10 \times 14 \times 9$  pour la phase baddeleyite  $P2_1/c$  (14) utilisées pour l'intégration de la zone Brillouin

(BZ) ) afin de déterminer la convergence des énergies et des forces sur les atomes. Pour chaque volume sélectionné, toutes les phases considérées ont été complètement relaxées à leurs configurations d'équilibre par le calcul des forces sur les atomes.

La valeur de  $R_{MT} \times K_{MAX} = 7.0$  a été utilisée pour toutes les phases considérées. Les calculs auto-cohérents ont convergé quand l'énergie totale est stable à 0.01 mRy. Les valeurs des rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) des atomes C et O utilisés dans les différentes phases sont de 2.00 bohr et 1.95 bohr, respectivement. L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique et pour chaque phase. Les valeurs du module de compressibilité pour les différentes phases sont déterminées par l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'états de Murnaghan [105].

Les spectres de phonons du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) solide non moléculaire ont également été calculés en utilisant la méthode des déplacements finis [106, 107], qui consiste à calculer les forces résultantes dues au déplacement des atomes par le code WIEN2K [102]. Par la suite, les fréquences des phonons ont été estimées à partir des constantes de force à l'aide du code PHONOPY [108, 109]. Nous avons utilisé la super cellule  $2 \times 2 \times 2$  pour les différentes phases avec une amplitude de déplacement de 0.02 bohr pour les calculs de phonons. Pour éviter des erreurs dans le calcul de la densité d'états des phonons, un échantillonnage dense de  $50 \times 50 \times 50$  Monkhorst-Pack a été utilisé [104]. Cette approche est consistante avec des études précédentes [110-112].

Nos résultats sont présentés dans ce qui suit et nous nous sommes concentrés sur les détails relatifs à l'évaluation des paramètres d'équilibre des différentes phases et des spectres de phonons dans le but d'extraire les propriétés physiques de ce matériau.



**Fig. III.1:** Les différentes phases cristallines du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire utilisées dans nos calculs: la phase cubique ( $Pa\bar{3}$  (205)), les phases tétraogonales ( $P4_12_12$  (92),  $P\bar{4}m2$  (115),  $I\bar{4}2d$  (122),  $P4_2/mnm$  (136) et  $P4_2/nmc$  (137)), les phases orthorhombiques ( $P2_12_12_1$  (19),  $Pna2_1$  (33) (avec 4 formules unités par maille),  $Pna2_1$  (33) (avec 8 formules unités par maille),  $Pbam$  (55),  $Pnm$  (58),  $Pbcn$  (60),  $Pbca$  (61),  $Pnma$  (62),  $cmca$  (64) et  $Ibam$  (72)) et la phase monoclinique ( $P2_1/c$  (14)).

## II. Les propriétés structurales du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire

Pour accéder aux propriétés physiques dans un calcul *ab-initio*, il faut passer par l'optimisation de la géométrie qui consiste à l'évaluation des paramètres structuraux correspondants à chaque composé.

La procédure utilisée pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différente valeur de volume, du facteur  $c/a$  ensuite des paramètres internes. Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre en fonction du volume de la maille  $E(V) = E_{\min}(V, b/a, c/a$  et les paramètres internes). Les courbes obtenues ont été ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [105] donnée par la formule suivante:

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

avec  $E$  : l'énergie totale,  $E_0$  : l'énergie de l'état fondamental,  $V_0$  : volume d'équilibre à l'état fondamental,  $V$  : volume de la cellule,  $B$  : module de compressibilité (rigidité) et  $B'$  : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$ .

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (\text{III.2})$$

et la dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée à partir de l'équation (III.1).

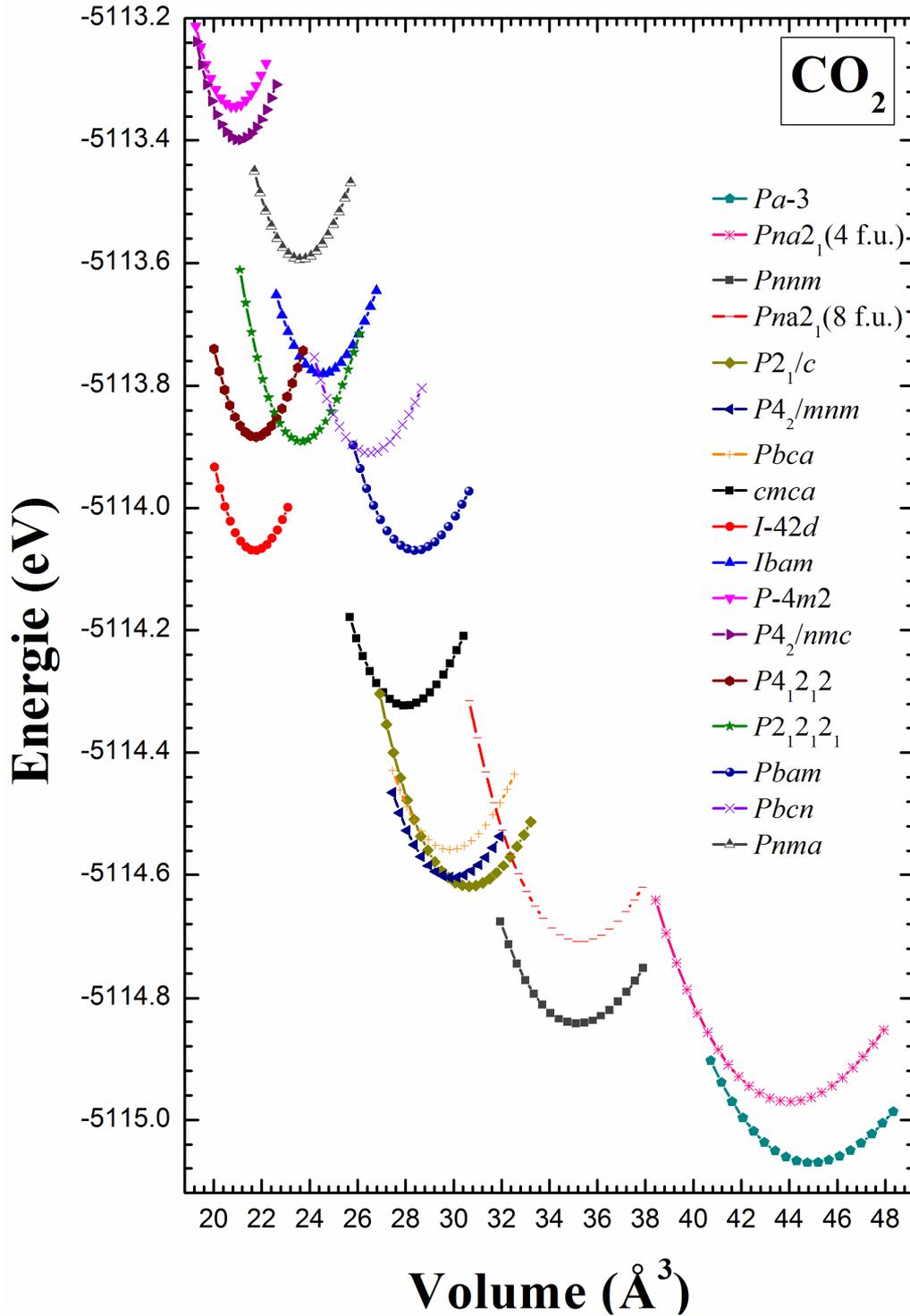
Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés. On commence par les calculs de l'énergie totale en fonction du volume par unité de formule du composé CO<sub>2</sub> solide non moléculaire.

L'optimisation structurale de la phase cubique ( $Pa\bar{3}$ ) est simple, car on a que le paramètre du réseau  $a$ . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ . Pour les phases tétraogonales ( $P4_12_12$ ,  $\bar{4}m2$ ,  $I\bar{4}2d$ ,  $P4_2/mnm$  et  $P4_2/nmc$ ), l'optimisation structurale s'effectue en

calculant l'énergie totale en fonction des deux variables  $V$  et  $c/a$ , en ajoutant l'optimisation des paramètres internes  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

Pour les phases orthorhombiques ( $P2_12_12_1$ ,  $Pna2_1$  (avec 4 formules unités par maille) et  $Pna2_1$  (avec 8 formules unités par maille),  $Pbam$ ,  $Pnmm$ ,  $Pbcn$ ,  $Pbca$ ,  $Pnma$ ,  $cmca$  et  $Ibam$ ), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $V$ ,  $b/a$  et  $c/a$  en ajoutant l'optimisation des paramètres internes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Pour la phases monoclinique ( $P2_1/c$ ), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des quatre variables  $V$ ,  $b/a$ ,  $c/a$  et l'angle  $\beta$  en ajoutant l'optimisation des paramètres internes  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

Les paramètres du réseau d'équilibre ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), les modules de compressibilités et leurs dérivés ont été déterminés en ajustant les énergies totales calculées en fonction des volumes correspondant à chaque phase. La figure III.2 montre les courbes ajustées (énergie en fonction du volume) pour toutes les dix-sept phases considérées.



**Fig. III.2:** Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire en utilisant GGA-PBEsol dans les phases : cubique  $Pa\bar{3}$  (205), tétragonale ( $P4_12_12$  (92),  $P\bar{4}m2$  (115),  $I\bar{4}2d$  (122),  $P4_2/mnm$  (136) et  $P4_2/nmc$  (137)), orthorhombique ( $P2_12_12_1$  (19),  $Pna2_1$  (33) (avec 4 formules unités par maille) et  $Pna2_1$  (33) (avec 8 formules unités par maille),  $Pbam$  (55),  $Pnmm$  (58),  $Pbcn$  (60),  $Pbca$  (61),  $Pnma$  (62),  $cmca$  (64), et  $Ibam$  (72)), et monoclinique  $P2_1/c$  (14).

Dans le Tableau III.3, nous avons rapporté nos valeurs des paramètres internes optimisés ( $x, y, z$ ) des atomes de carbone et d'oxygène du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire calculées par GGA-PBEsol dans toutes les phases considérées.

**Tableau III.3:** Les Positions de Wyckoff optimisées ( $x, y, z$ ) des atomes de carbone et d'oxygène dans le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans toutes les phases considérées en utilisant GGA-PBEsol.

Phases		C (I)	C (II)	O (I)	O (II)	O (III)	O (IV)	
Cubique	$Pa\bar{3}$ (205)	$x$	0	0.11972				
		$y$	0	0.11972				
		$z$	0	0.11972				
Tétragonale	$P4_12_12$ (92)	$x$	0.11972	0.22425				
		$y$	0.11972	0.83406				
		$z$	0	0.03025				
	$P\bar{4}m2$ (115)	$x$	$\frac{1}{2}$	0				
		$y$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				
		$z$	$\frac{1}{2}$	0.71417				
	$I\bar{4}2d$ (122)	$x$	0	0.18641				
		$y$	0	$\frac{1}{4}$				
		$z$	0	$\frac{1}{8}$				
	$P4_2/mnm$ (136)	$x$	0	0.76283				
		$y$	0	0.76283				
		$z$	0	0				
$P4_2/nmc$ (137)	$x$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$					
	$y$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$					
	$z$	$\frac{1}{4}$	0.14445					
Orthorhombique	$P2_12_12_1$ (19)	$x$	0.48861	0.44400	0.33915	0.17782	0.26484	0.22056
		$y$	0.68397	0.80823	0.00725	0.27634	0.32999	0.28890
		$z$	0.42074	0.08136	0.07559	0.75092	0.05968	0.43056
	$Pna2_1$ (33) (avec 4 f.u.)	$x$	0.24983		0.03408	0.03377		
		$y$	0.43916		0.93137	0.44633		
		$z$	0.49504		0.11392	0.37613		
	$Pna2_1$ (33) (avec 8 f.u.)	$x$	0.15658	0.34161	0.34369	0.34848	0.15596	0.16341
		$y$	0.15103	0.14223	0.49727	0.14530	0.30542	0.64166
		$z$	0.60869	0.10785	0.10204	0.26197	0.61514	0.45371
	$Pbam$ (55)	$x$	0.34250	0.12372	0.26503	0.45056	0.12212	0.12621
		$y$	0.37934	0.24806	0.00419	0.25319	0.38941	0.10687
		$z$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0
	$Pnmm$ (58)	$x$	0		0.21778			
		$y$	0		0.23350			
		$z$	0		0			
	$Pbcn$ (60)	$x$	0		0.24763			
		$y$	0.63323		0.12606			
		$z$	$\frac{1}{4}$		0.08353			
	$Pbca$ (61)	$x$	0		0.06799			
		$y$	0		0.26686			
		$z$	0		0.38430			
	$Pnma$ (62)	$x$	0.35902		0.14620	0.32270		
		$y$	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
		$z$	0.37619		0.16675	0.91091		
$cmca$ (64)	$x$	0		0				
	$y$	0		0.24519				
	$z$	0		0.12197				
$Ibam$ (72)	$x$	0		0.10849				
	$y$	0		0.19271				
	$z$	$\frac{1}{4}$		0				
Monoclinique	$P2_1/c$ (14)	$x$	0.15983	0.25848	0.05821			
		$y$	0.24802		0.48557	0.01352		
		$z$	0.14012		0.04421	0.23903		

Les résultats de calcul des paramètres structuraux d'équilibre relatifs à chaque phase sont rassemblés dans le Tableau III.4. Le module de compressibilité calculé pour chaque phase varie de 115 GPa pour la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  à une valeur maximale de 297 GPa pour la phase tétragonale  $P\bar{4}m2$ . Ces valeurs calculées des modules de compressibilités montrent que les différentes phases considérées du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire ont un caractère dur.

La phase pyrite  $Pa\bar{3}$  considérée du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire est la configuration la plus énergétiquement favorable parmi les phases considérées avec un paramètre du réseau  $a = 5.67 \text{ \AA}$  et un module de compressibilité  $B = 115 \text{ GPa}$ . Pour autant que l'on sache, aucune étude précédente n'a considéré les phases du CO<sub>2</sub> solide non moléculaire qui sont les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , orthorhombique  $cmca$ , tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$ , orthorhombique  $Pnmm$  et orthorhombique  $Pbcn$ .

Les données théoriques et expérimentales disponibles pour les autres phases en comparant avec les résultats de l'étude présente est présentée dans le Tableau III.4. Nous avons trouvé un agrément raisonnable entre les paramètres de structure calculés et les données reportées précédemment pour les autres phases.

Les résultats de cette étude pour la classe des phases tridymite, qui se présentent sous diverses formes cristallines telles que la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  [21, 24], la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  [21], la phase  $\gamma$ -cristobalite  $Pna2_1$  [21] et la phase tridymite orthorhombique  $P2_12_12_1$  [21] ont montré une concordance significative avec d'autres données publiées. Les paramètres structuraux calculés ( $a = 4.046 \text{ \AA}$  and  $c = 5.314 \text{ \AA}$ ) pour la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  dans la présente étude convient bien avec les paramètres du réseau expérimentaux ( $a_{\text{exp}} = 4.135 \text{ \AA}$  and  $c_{\text{exp}} = 5.629 \text{ \AA}$ ) rapportés par Yoo *et coll.* [24], alors que les résultats *ab-initio* de Sun *et coll.* [19] sont de  $a = 3.745 \text{ \AA}$  et  $c = 4.870 \text{ \AA}$ . Nous avons obtenu  $a = 3.738 \text{ \AA}$  et  $c = 6.219 \text{ \AA}$  pour la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ , qui est elle aussi concordante avec les mesures expérimentale de Yoo *et coll.* [24] qui étaient de  $a_{\text{exp}} = 3.594 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{exp}} = 5.917 \text{ \AA}$ , bien que quelques différences existent dans le résultat théorique rapporté par Lee *et coll.* [20] où ils avaient obtenu des paramètres significativement faibles de ( $a = 2.843 \text{ \AA}$  et  $c = 5.765 \text{ \AA}$ ) par rapport à la présente étude.

Les valeurs du module de compressibilité calculées de 290 GPa et 292 GPa pour les phases  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$ , respectivement, sont les plus élevés parmi les phases du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire considérées. Ceci est en bonne accord avec les mesures expérimentales de 365 GPa pour cette phase polymérique CO<sub>2</sub>-V [113].

**Tableau III.4:** Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre  $a$ ,  $b$ , et  $c$  (en Å), des modules de compressibilité  $B$  (en GPa) et leurs dérivées ( $B'$ ), en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans les différentes phases suivantes (cubique ( $Pa\bar{3}$ ), tétragonale ( $P4_12_12$ ,  $P\bar{4}m2$ ,  $I\bar{4}2d$ ,  $P4_2/mnm$ , et  $P4_2/nmc$ ), orthorhombique ( $P2_12_12_1$ ,  $Pna2_1$  (avec 4 et 8 formules unités par maille),  $Pbam$ ,  $Pnmm$ ,  $Pbcn$ ,  $Pbca$ ,  $Pnma$ ,  $cmca$ , et  $Ibam$ ) et monoclinique ( $P2_1/c$ )), comparées à d'autres données théoriques et expérimentales.

Phases		$a$	$b$	$c$	$B$	$B'$		
Cubique	$Pa\bar{3}$ (205)	Pyrite [18]	5.667		114	3.82		
Tétragonale	$P4_12_12$ (92)	$\alpha$ -Cristobalite [18]	4.046		5.314	292	4.20	
		Autres [19]	3.745		4.870			
		Exp. [24]	4.135		5.629			
	$P\bar{4}m2$ (115)	[18]	2.331		3.840	297	4.16	
		Autres [19]	2.243		3.450			
		[20]	2.029		2.816			
	$I\bar{4}2d$ (122)	$\beta$ -Cristobalite	[18]	3.738		6.219	290	4.19
			Autres [20]	2.844		5.765		
			[21]				149	3.60
		[22]				130		
		Exp. [25]	3.584		5.908	236		
		[24]	3.594		5.917	127	5.60	
	Orthorhombique	$P4_2/mnm$ (136)	Rutile [18]	3.553		4.747	186	3.90
			$P4_2/nmc$ (137)	[18]	2.331		7.757	295
		$P2_12_12_1$ (19)	Tridymite	Autres [20]	2.038		5.571	
[18]				6.715	4.108	6.859	267	4.24
Autres [21]				6.769	3.775	6.422	152	3.90
Exp. [24]			6.266	4.386	6.087	270	2.00	
$Pna2_1$ (33) (avec 4 f.u.)			$\gamma$ -Cristobalite [18]	4.363	6.853	5.884	121	3.76
$Pna2_1$ (33) (avec 8 f.u.)			$\gamma$ -Cristobalite [18]	4.878	7.663	7.679	166	3.54
Autres [21]						147	3.80	
[22]						142		
$Pbam$ (55)	[18]	5.274	8.550	5.040	198	3.98		
$Pnmm$ (58)	CaCl <sub>2</sub> [18]	3.386	3.950	5.260	154	3.90		
$Pbcn$ (60)	Columbite [18]	3.839	6.237	4.424	217	4.04		
$Pbca$ (61)	Brookite [18]	5.113	3.889	6.006	188	3.98		
Monoclinique	$Pnma$ (62)	Autres [19]	4.142	3.836	5.013			
		Cotunnite [18]	3.947	2.330	10.275	253	4.14	
		Autres [23]	7.76	4.490	3.080			
	$cmca$ (64)	[18]	4.765	3.855	6.102	202	4.01	
	$Ibam$ (72)	[18]	6.620	3.813	3.885	239	4.10	
	$P2_1/c$ (14)	Baddeleyite	[18]	5.218	4.030	5.815	181	3.75
			Autres [23]	$\beta = 94.9$ 7.09	4.07	6.76		
[23]			$\beta = 112.2$ 7.20	3.86	6.73			
		$\beta = 113.3$						

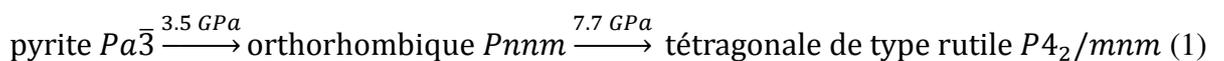
### III. La stabilité structurale et la transition de phase du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire

Le calcul de la variation de l'enthalpie du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire en fonction de la pression est nécessaire afin de déterminer la stabilité structurale et les transitions de phase induites par la pression. A  $T = 0$  K, l'énergie libre de Gibbs  $G(T, P) = H(P) - TS$  est identique à l'enthalpie  $H(P)$  du système, où  $H(P) = E_0 + PV$ . Les figures III.3–III.6 présentent la variation des enthalpies ( $\Delta H$ ) des différentes phases du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire en fonction de la pression relativement à la phase cubique ( $Pa\bar{3}$ ), qui s'est révélée la phase la plus stable parmi les autres phases considérées dans cette étude.

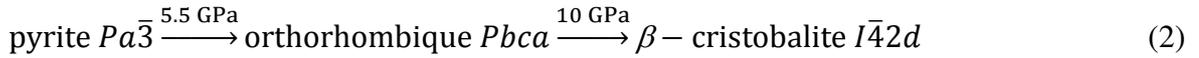
Pour montrer une image plus claire des transitions de phase du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire, nous avons divisé l'ensemble des 17 phases en 4 sous-ensembles en commençant par les phases des enthalpies les plus basses aux plus élevées (voir Figs. III.3–III.6).

Pour les six premières phases ( $Pa\bar{3}$ ,  $P4_2/mnm$ ,  $Pnmm$ ,  $Pna2_1$  (avec 4 formules unités par maille),  $Pna2_1$  (avec 8 formules unités par maille) et  $P2_1/c$ ) comme montrés par la figure III.3, nous avons montré que la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  est la plus stable à  $P = 0$  GPa. La phase pyrite  $Pa\bar{3}$  se transforme en phase cotunnite  $Pnmm$  à une pression  $P \approx 3.5$  GPa puis en phase tétragonale  $P4_2/mnm$  à une pression  $P = 7.7$  GPa. Nous avons remarqué qu'il n'y a pas de transition de phase observée à travers les autres phases considérées dans cet ensemble.

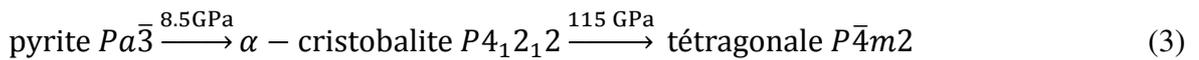
Nous avons constaté une transition de phase de la phase  $\gamma$ -cristobalite  $Pna2_1$  (avec 4 formules unités par maille) vers la phase orthorhombique  $Pnmm$  à une pression  $P = 2.4$  GPa, et une autre transition pour une pression  $P = 3.4$  GPa de la phase  $\gamma$ -cristobalite  $Pna2_1$  (avec 8 f.u.) vers les phases rutile  $P4_2/mnm$  et baddeleyite  $P2_1/c$ . Au-dessus de cette pression, la phase rutile  $P4_2/mnm$  est plus favorable que la phase baddeleyite  $P2_1/c$ . Ainsi, le chemin de transition préféré serait de la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  à la phase orthorhombique  $Pnmm$  à  $P \approx 3.5$  GPa et ensuite à la phase rutile  $P4_2/mnm$  à  $P = 7.7$  GPa. Ainsi, le chemin de transition de phase induit par la pression est donné ci-dessous :



Le deuxième ensemble de phases (*cmca*,  $I\bar{4}2d$ , *Pbca*, *Pnma*, *Pbcn*, *Pbam* et *Ibam*) relatifs à la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  la plus stable sont présentés dans la figure III.4. La phase pyrite  $Pa\bar{3}$  se transforme en phase brookite *Pbca* à  $P = 5.5$  GPa, qui subit une transition de phase induite par la pression vers la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  à  $P = 10$  GPa. Il n'y a pas de transition de phase observée à travers les autres phases considérées dans cet ensemble. La phase orthorhombique *Cmca* n'appartient pas au chemin de transition des phases induites par la pression car elle se transforme en phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  à  $P = 6.5$  GPa. Ainsi, le chemin de transition possible des phases induites par la pression pour cet ensemble est donné comme suit:



Le dernier ensemble de phases considéré est présenté dans la figure III.5. L'enthalpie calculée en fonction de la pression pour les phases orthorhombique  $P2_12_12_1$ ,  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$ , tétragonale  $P\bar{4}m2$  et tétragonale  $P4_2/nmc$  relative à la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  ont montré que la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  est énergétiquement plus stable dans l'intervalle de pression [8.5–115 GPa]. Ainsi, la transition de phase à  $P = 35$  GPa vers la phase orthorhombique  $P2_12_12_1$  suivie des phases tétragonales  $P4_2/nmc$  et  $P\bar{4}m2$  n'est pas pertinente car elle se produit à une énergie plus élevée que vers la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$ . Ces deux dernières phases se distinguent jusqu'à une pression  $P = 70$  GPa. Après quoi la phase tétragonale  $P\bar{4}m2$  devient plus favorable au-dessus de  $P = 115$  GPa. Ainsi, le chemin de transition des phases possibles induites par la pression est donné comme suit:

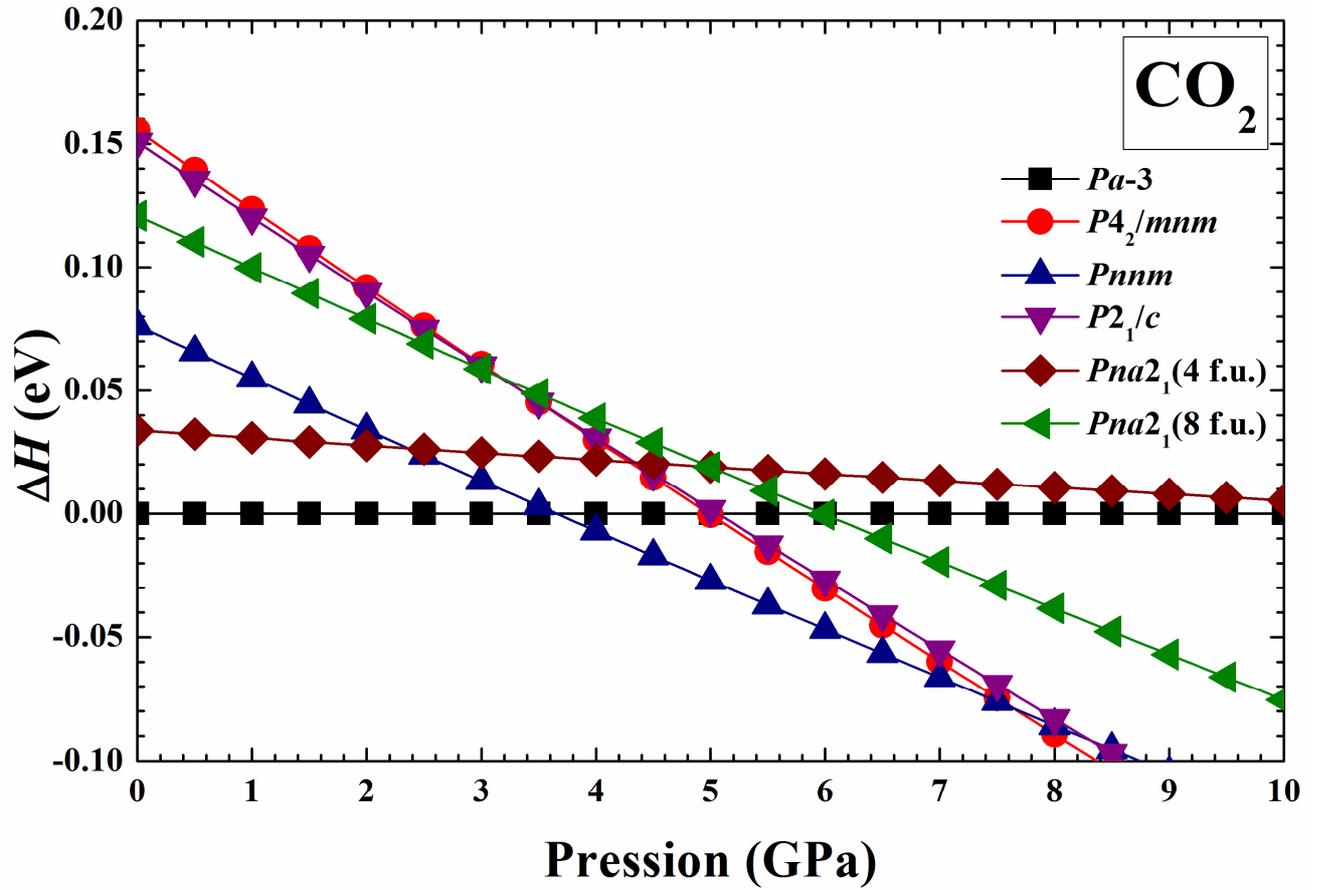


Etant donné les trois différentes sections présentées ci-dessus, une image claire émerge des transitions de phase induites possibles pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire tel que montré la figure III.6. Les différentes phases obtenues pour la transition de pression dans le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire sont présentées et analysées pour évaluer le chemin de la transition induite par la pression.

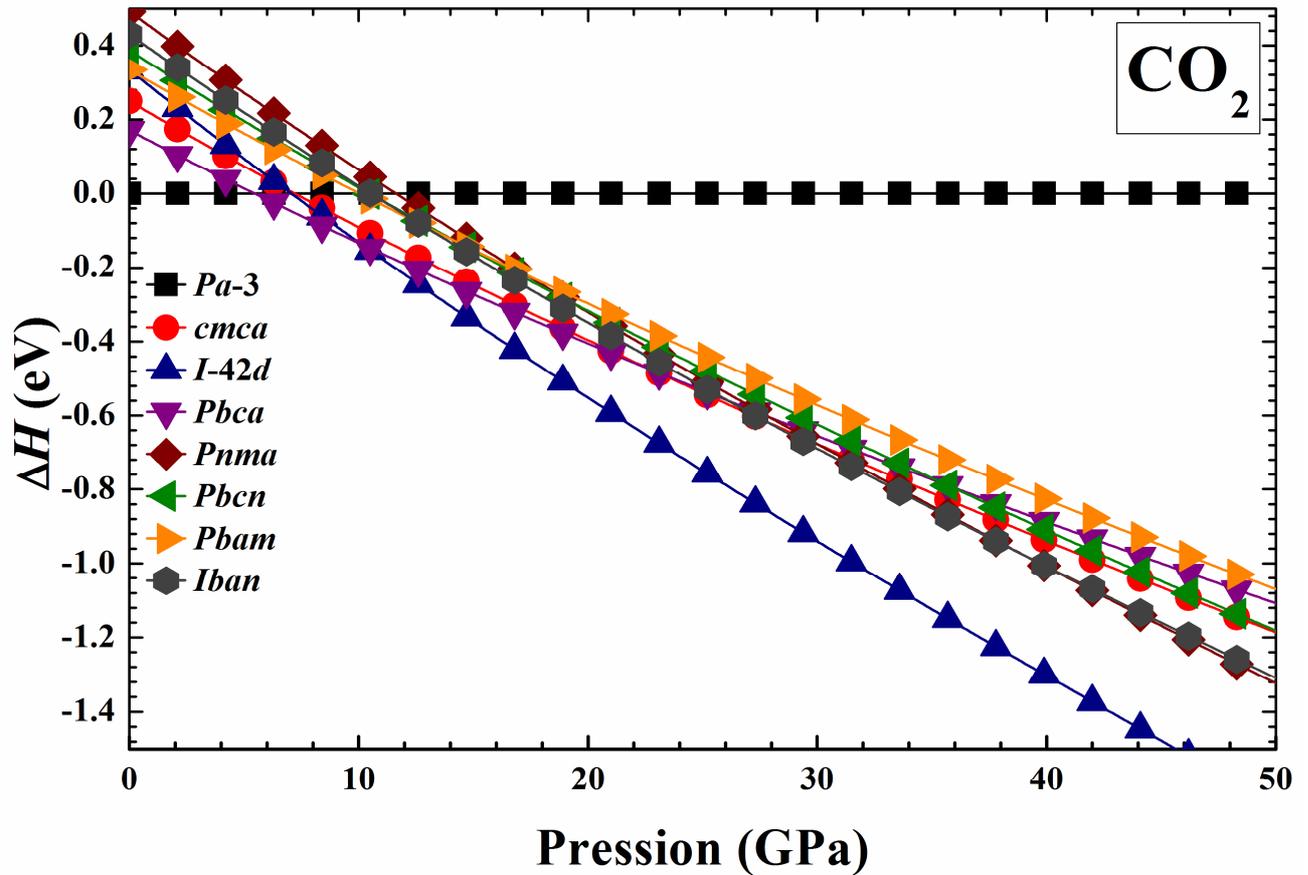
La phase tétragonale de type rutilite  $P4_2/mnm$  s'avère énergétiquement plus favorable que la phase brookite *Pbca* et se transforme en phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  à  $P = 11$  GPa (voir encadré de la figure III.6). Ensuite, la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  se transforme en phase tétragonale  $P\bar{4}m2$  à  $P = 168$  GPa. La phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  est énergétiquement plus favorable que la

phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  sur toute la gamme de pression tel que montré par la figure III.6. Un caractère similaire a été observé dans des études précédentes [21, 114, 115].

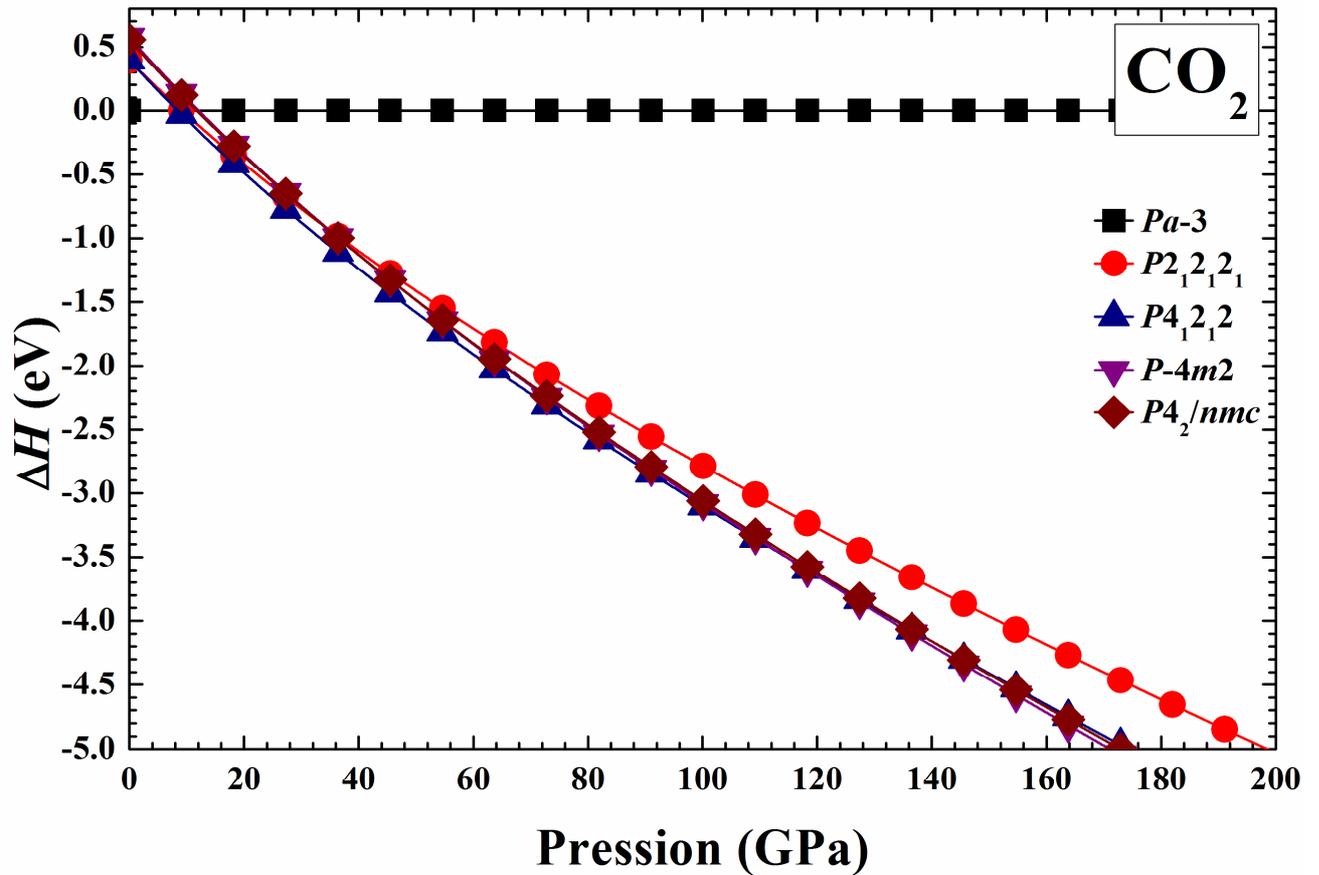
Ensuite, nous évaluons la stabilité dynamique des phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , orthorhombique  $Pnmm$ , tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ ,  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire pour déterminer les phases stables dynamiques. Ceci mènerait à une image plus précise du chemin induit par la pression pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire.



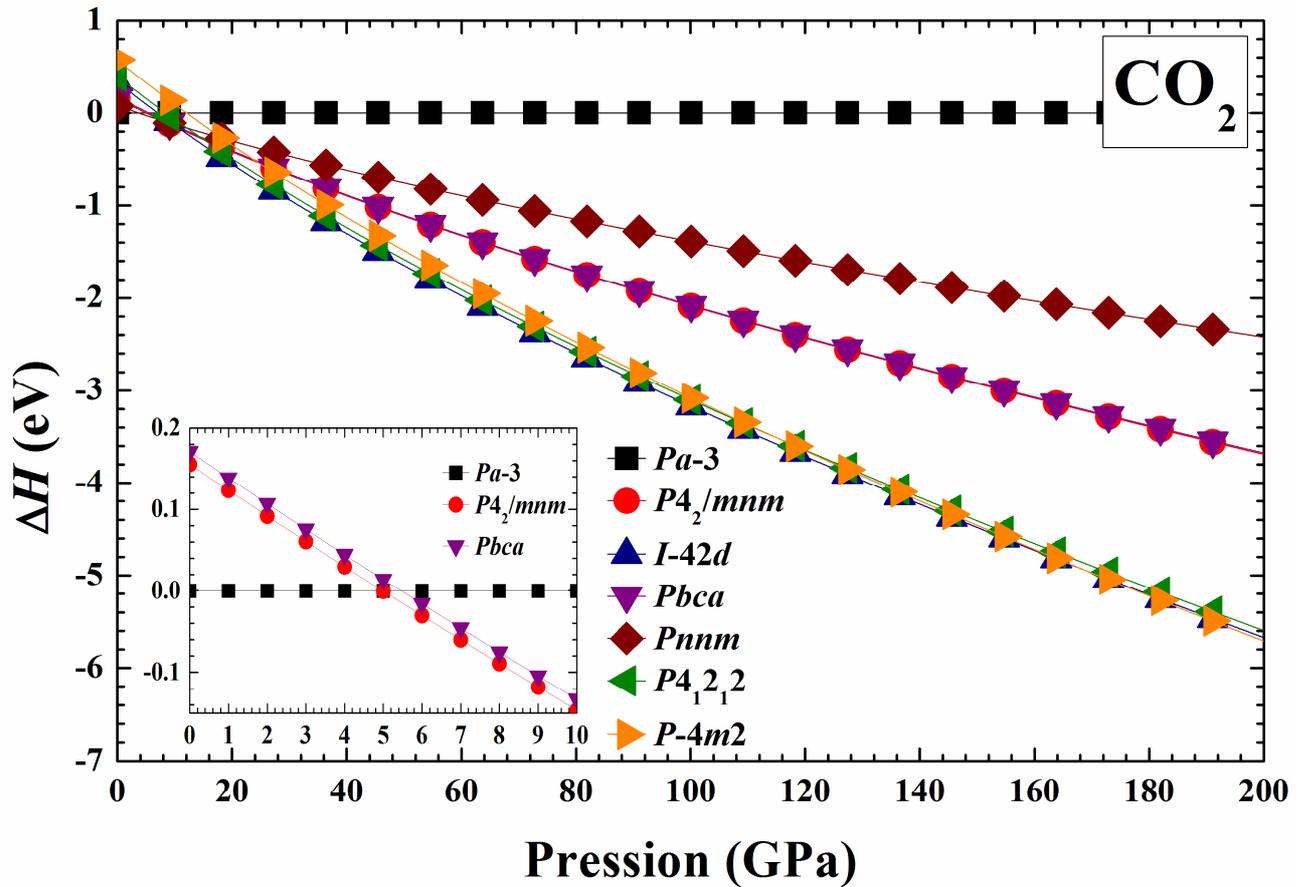
**Fig. III.3:** Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–10 GPa] du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $Pa\bar{3}$ ) est prise comme référence.



**Fig. III.4:** Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–50 GPa] du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $Pa\bar{3}$ ) est prise comme référence.



**Fig. III.5:** Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–200 GPa] du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $Pa\bar{3}$ ) est prise comme référence.



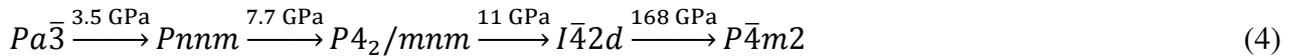
**Fig. III.6:** Variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans l'intervalle de pression [0–200 GPa] du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire calculé avec GGA-PBEsol pour toutes les phases considérées. L'enthalpie de la phase cubique de type pyrite ( $Pa\bar{3}$ ) est prise comme référence. La figure insérée montre un agrandissement des régions à faible énergie totale.

#### IV. Les propriétés dynamiques du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire

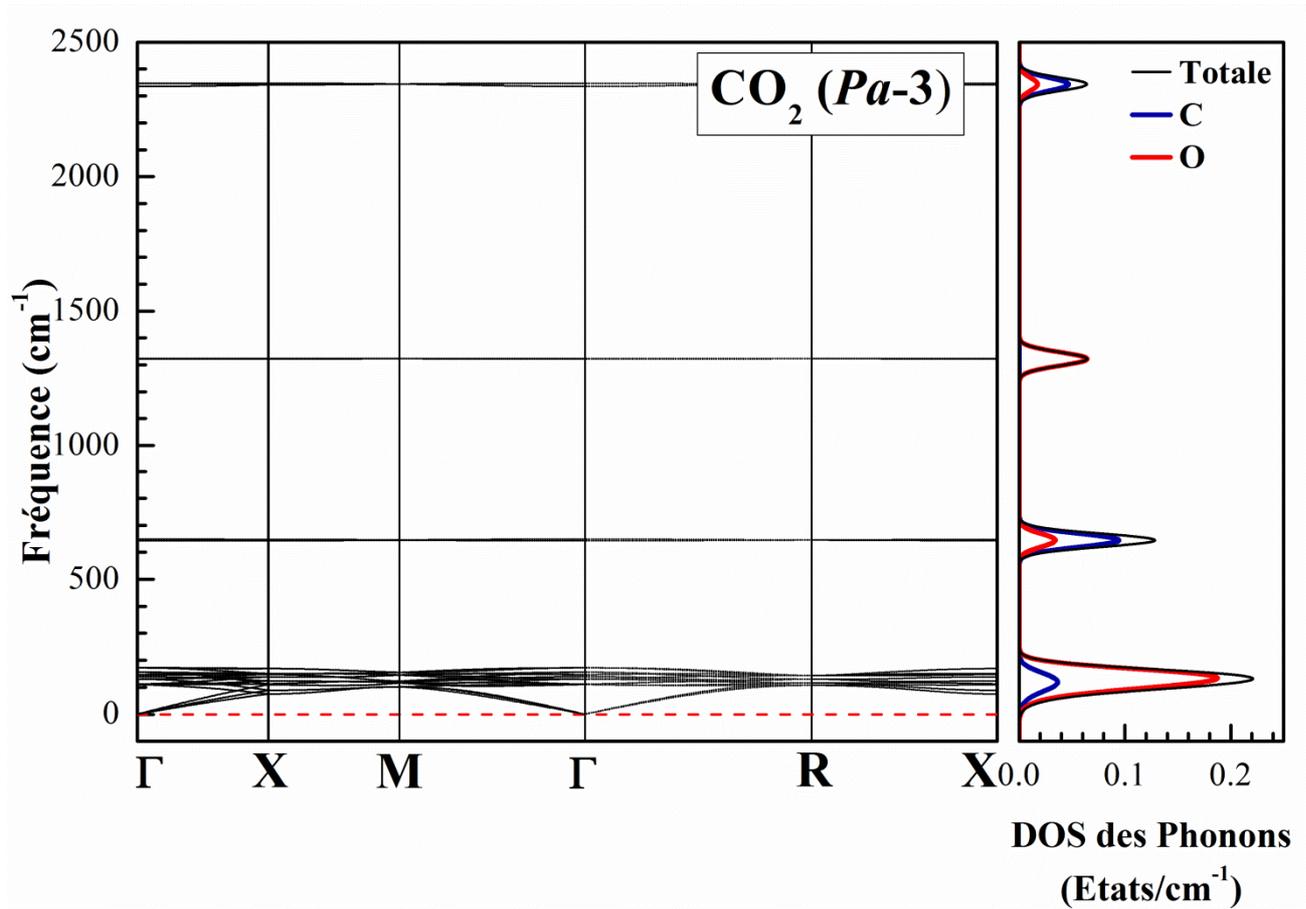
Les spectres de dispersion des phonons ainsi que la densité d'états de phonons (PDOS) du CO<sub>2</sub> solide non moléculaire dans les différentes phases probables trouvées dans le chemin de transition, qui sont les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , orthorhombique  $Pnmm$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ ,  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  sont présentées dans les figures III.7, III.8, III.9, III.10, III.11, et III.12, respectivement.

L'absence des modes imaginaires (fréquences négatives) dans les figures III.7, III.8 et III.9 indiquent que les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$  et  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  sont dynamiquement stables, contrairement à la phase orthorhombique  $Pnmm$  qui possède plusieurs fréquences négatives dans la zone Brillouin (voir Figure III.10). Nous avons trouvé que les deux phases  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  (Fig. III.11) et tétragonale  $P\bar{4}m2$  (Fig. III.12) présentent des fréquences négatives au point  $\Gamma$  avec des valeurs de l'ordre de  $\approx -33 \text{ cm}^{-1}$  et  $\approx -41 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Ces faibles fréquences peuvent être attribuées aux bruits numériques, qui laissent croire à l'existence de ces phases à des hautes pressions. Ainsi, la présente étude est en accord raisonnable avec les études précédentes [19, 32]. La présence de modes imaginaires (fréquences négatives) au point  $\Gamma$  dans la figure III.11 est indicative de l'instabilité dynamique de la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  telle que mentionnée auparavant.

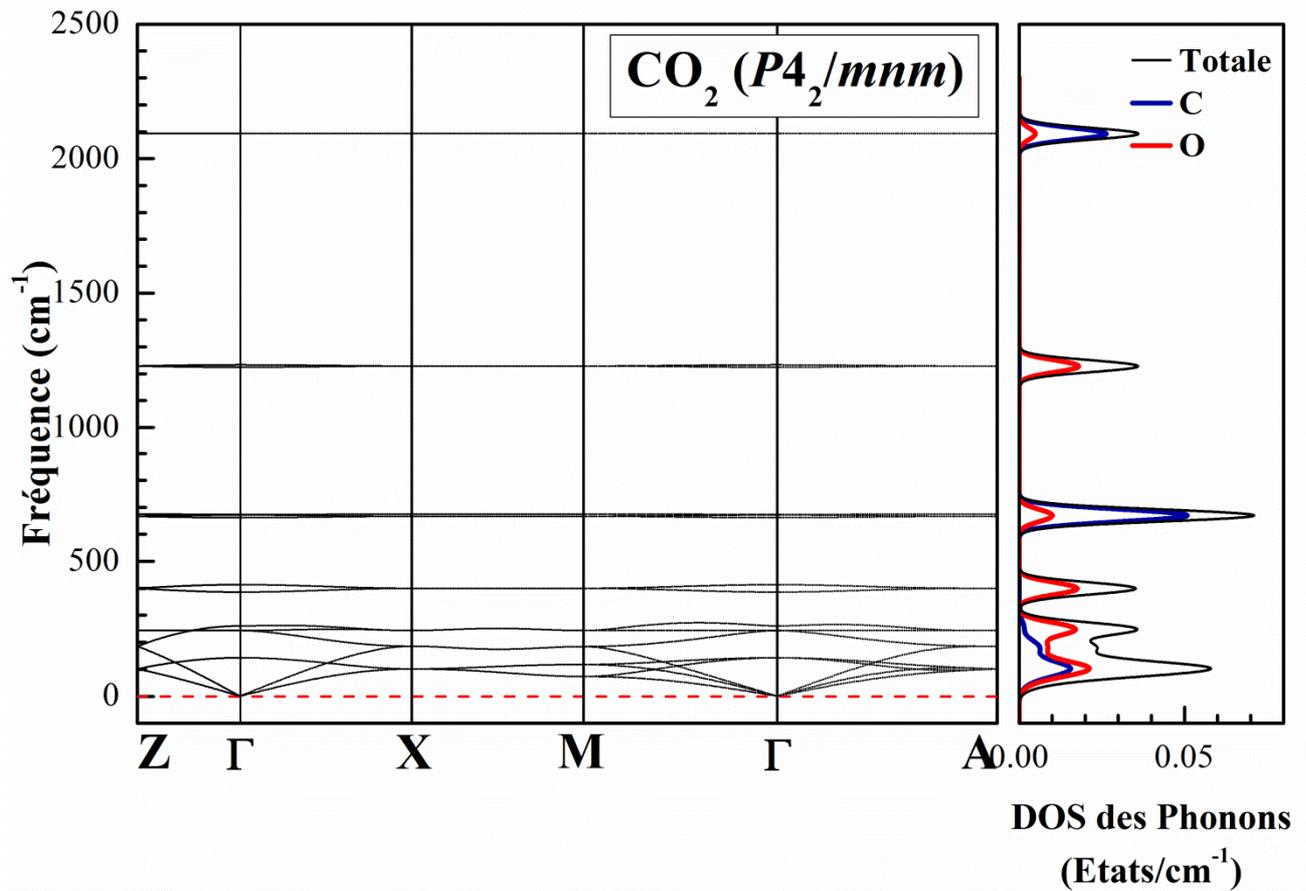
Ainsi, le chemin de transition des phases induites par les pressions appropriées du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire peut être représenté par le chemin suivant:



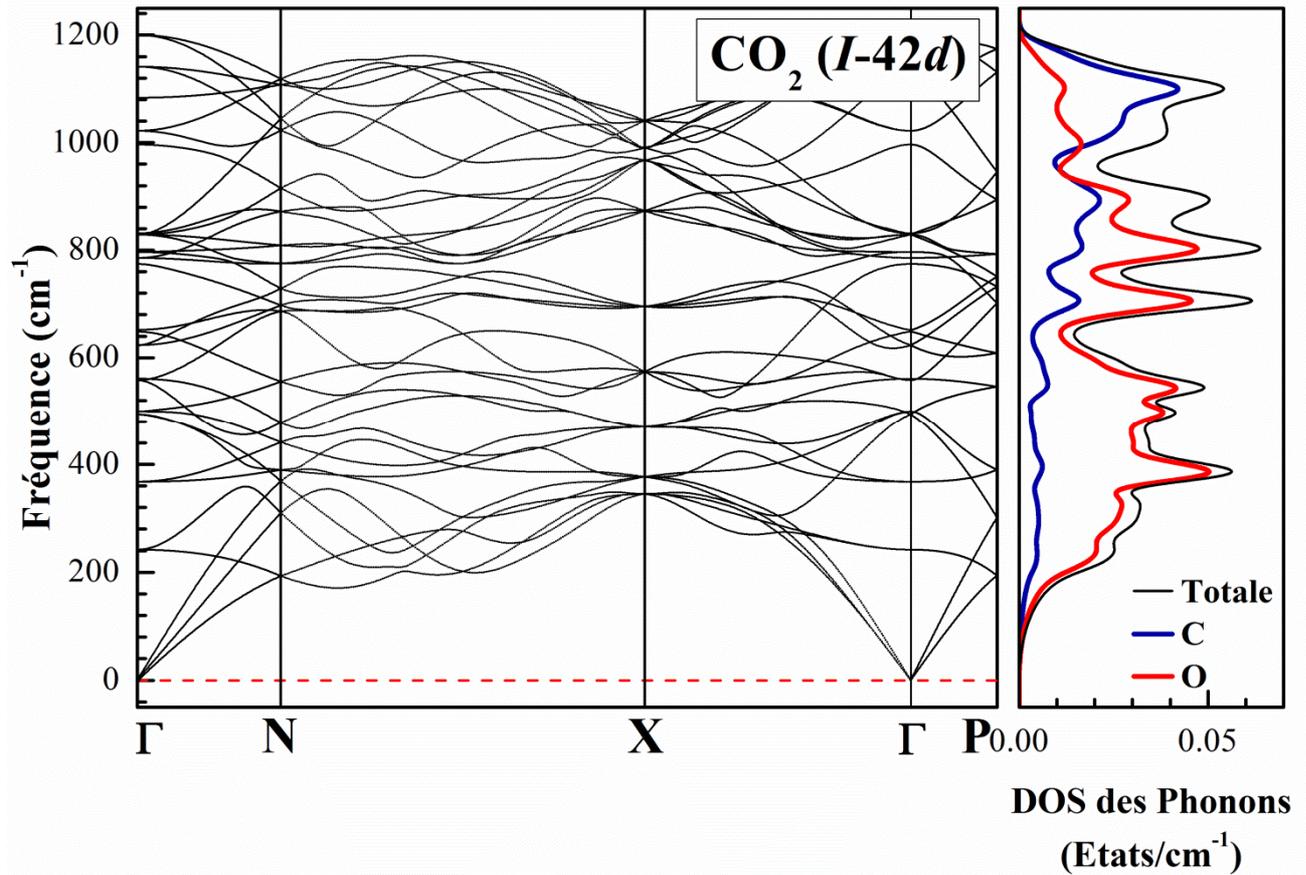
Les densités d'états de phonons (PHDOS) partielles des phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , orthorhombique  $Pnmm$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ ,  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  sont présentées dans les figures III.7–III.12. Les modes de basses fréquences (modes acoustiques) sont largement dominés par les vibrations des atomes O avec des contributions marginales des vibrations des atomes C pour les phases pyrite  $Pa\bar{3}$  et  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ , tandis que la contribution de des atomes C dans le cas des deux phases tétragonales  $P4_2/mnm$  et  $P\bar{4}m2$  aux modes acoustiques est considérable. Les modes de hautes fréquences (modes optiques) ont une contribution significative des atomes C.



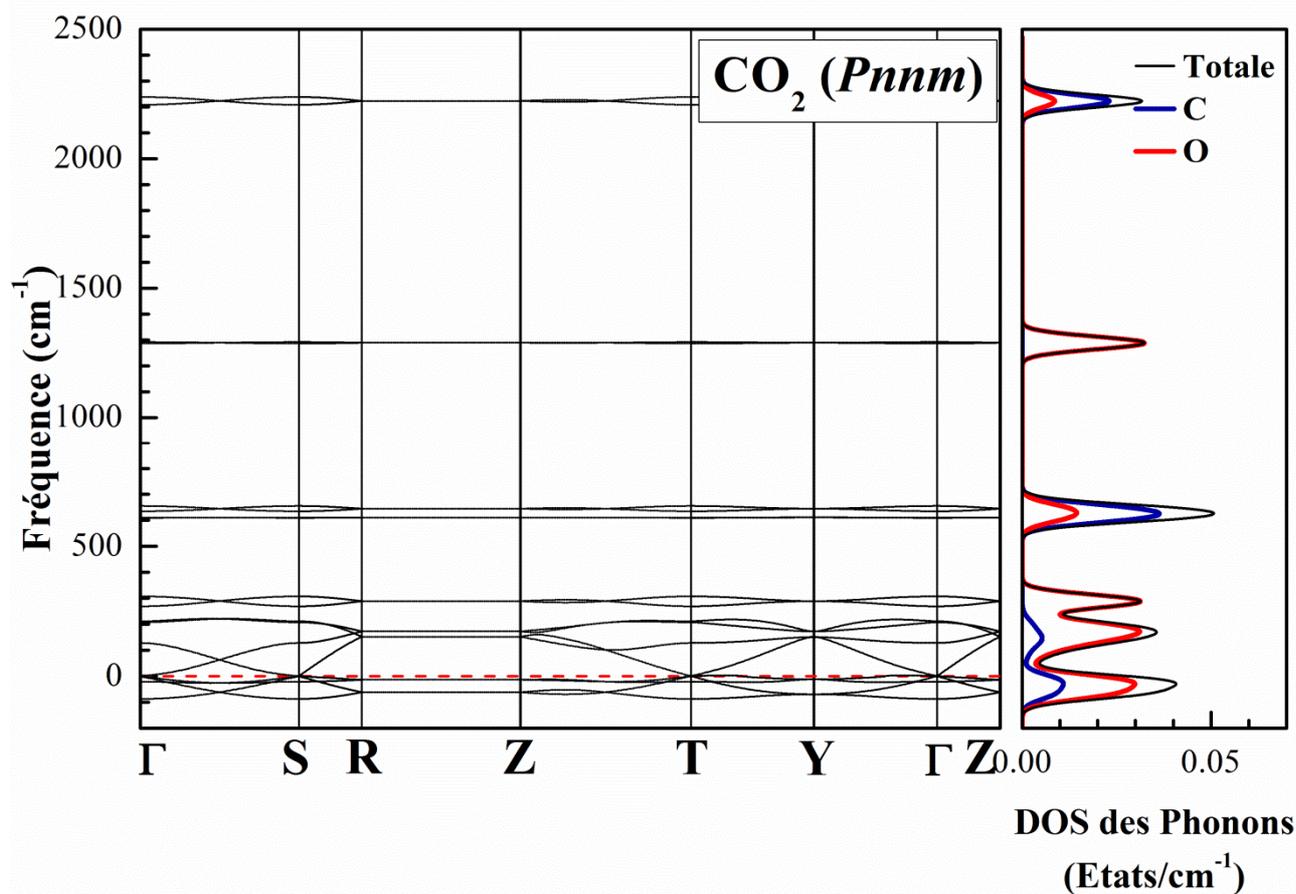
**Fig. III.7:** Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans la phase pyrite (*Pa* $\bar{3}$ ) calculés en utilisant GGA-PBEsol.



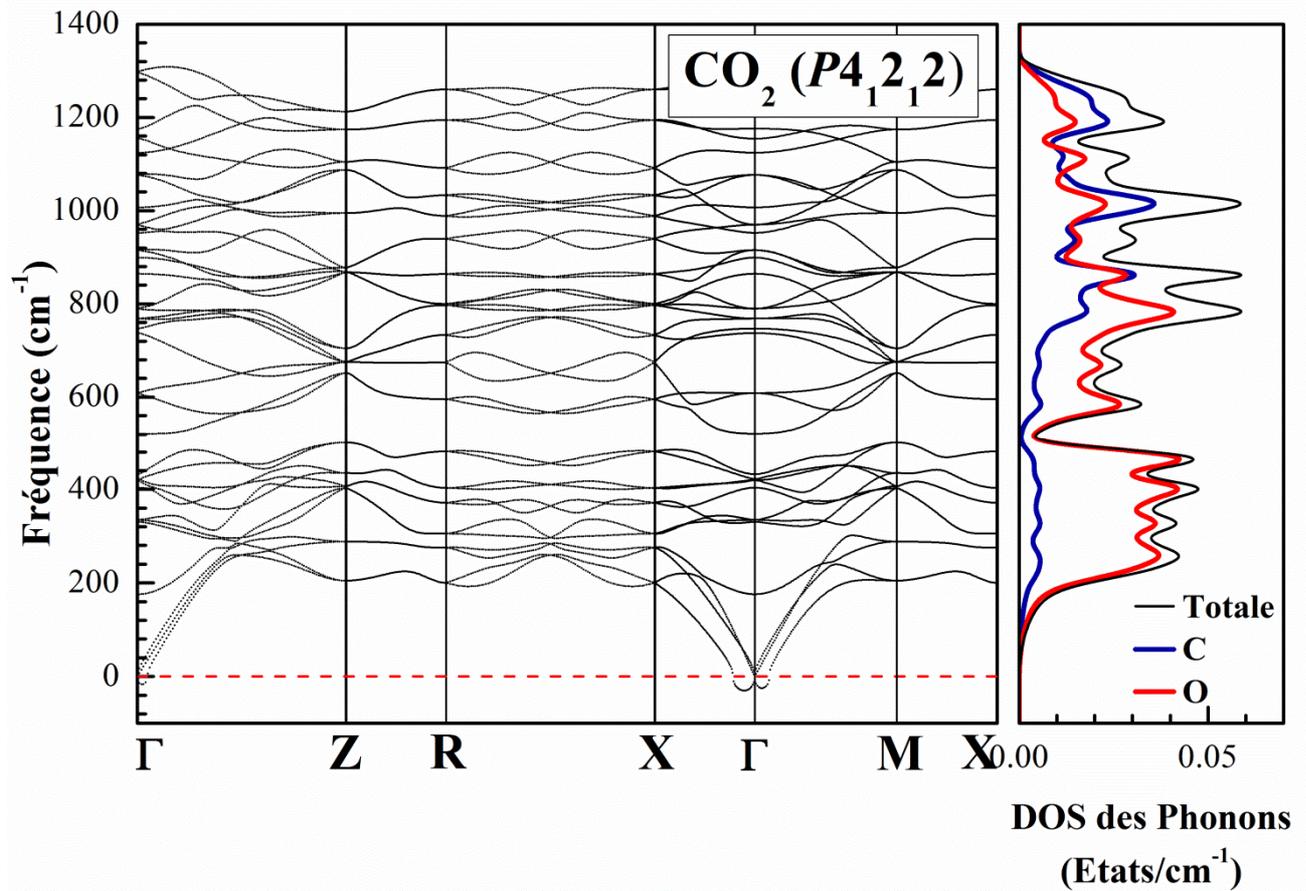
**Fig. III.8:** Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans la phase tétragonale (P<sub>4</sub><sub>2</sub>/mnm), calculés en utilisant GGA-PBEsol.



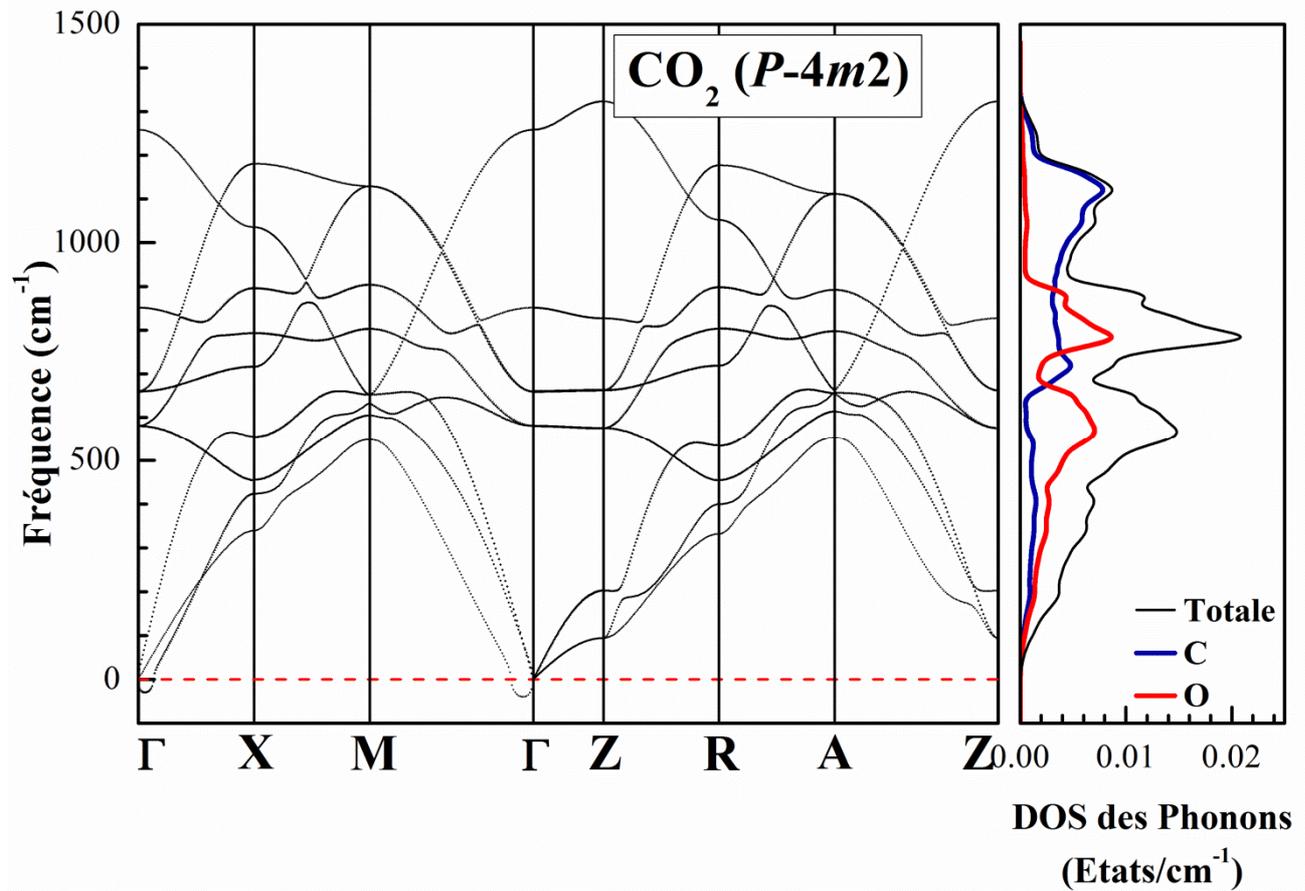
**Fig. III.9:** Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans la phase  $\beta$ -cristobalite ( $I\bar{4}2d$ ), calculés en utilisant GGA-PBEsol.



**Fig. III.10:** Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans la phase orthorhombique ( $Pnmm$ ), calculés en utilisant GGA-PBEsol.



**Fig. III.11:** Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans la phase  $\alpha$ -cristobalite (P<sub>4</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2), calculés en utilisant GGA-PBEsol.



**Fig. III.12:** Le spectre de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans la phase tétragonale ( $P4m2$ ), calculés en utilisant GGA-PBEsol.

## V. Les propriétés thermiques du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire

A partir de notre calcul de la densité d'états des phonons, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques des phases qui sont trouvées dynamiquement stables du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire. Dans les figures III.13, III.14 et III.15, nous avons présenté, respectivement, la variation de l'énergie de vibration (ou énergie libre de Helmholtz  $F$ ), de l'entropie  $S$  et de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$ , en fonction de la température du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ .

Ces propriétés thermodynamiques sont liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin des différentes phases considérées, et dépendent fortement de la température que nous avons limitée à 3000 K, et ce, pour minimiser les effets probables de l'anharmonicité, des fluctuations thermiques et des interactions phonon-phonon.

A partir de la densité d'états des phonons, nous avons déterminé la température de Debye  $\theta_D$  et ses valeurs sont estimées de 1195 K, 958 K, 944 K et 1040 K pour les phases thermodynamiquement stables pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , respectivement. Ces valeurs qui sont considérables traduisent la rigidité du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire dans ces quatre phases.

### V.1 L'énergie libre de vibration

En thermodynamique, l'énergie libre de vibration (appelée aussi énergie de Helmholtz), notée  $F$ , est une fonction d'état extensive donnée par :

$$F = U - TS \quad \text{IV.8}$$

Où  $U$  est l'énergie interne,  $S$  l'entropie et  $T$  la température.

L'énergie libre de vibration détermine l'équation d'état d'un système à température  $T$  et volume  $V$  donnés par [116]:

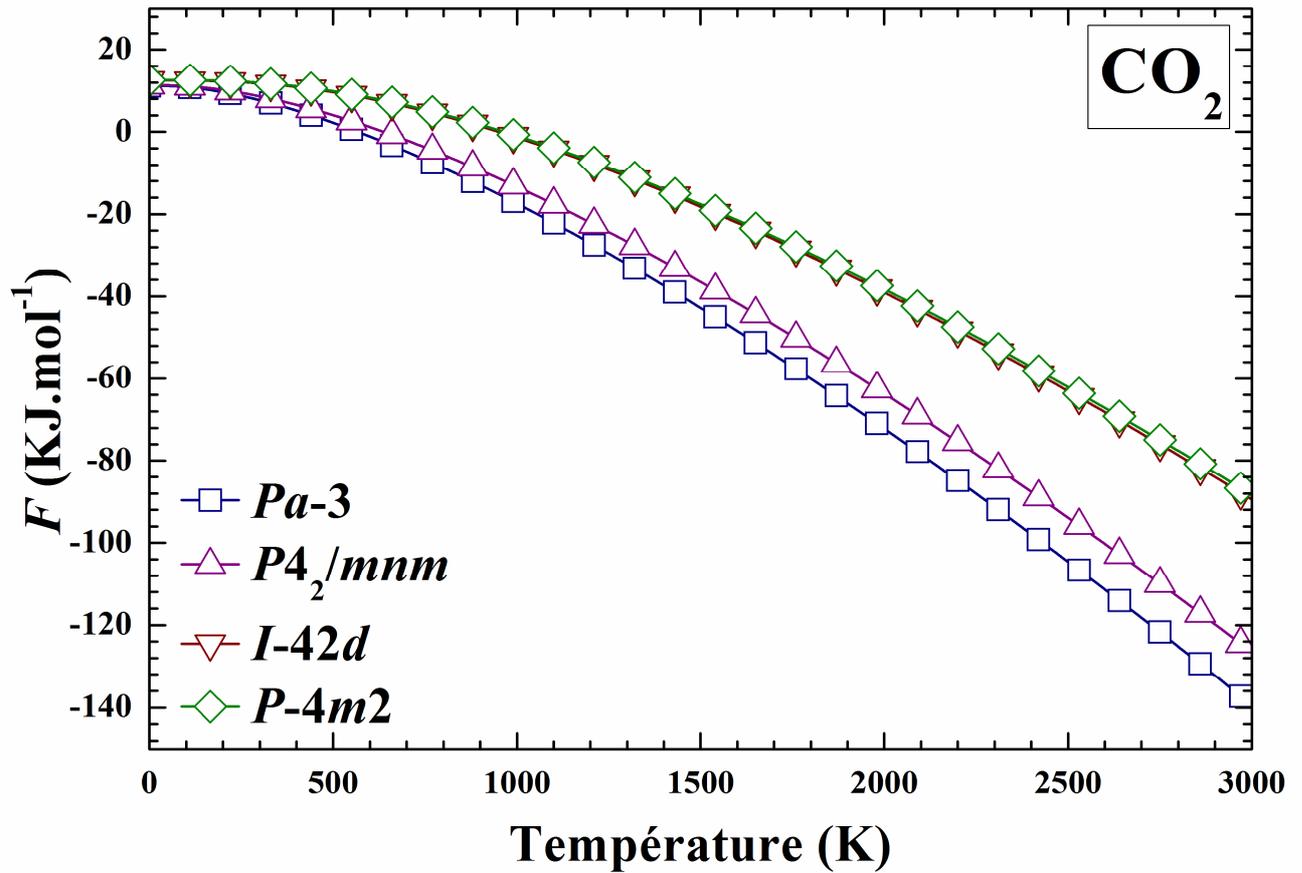
$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V \quad \text{IV.9}$$

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, l'énergie libre de Helmholtz  $F$  est la somme de la part de l'énergie interne du système et de celle de la contribution des phonons qu'on note  $F_{phonon}$  ; c'est cette dernière qui est à l'origine des propriétés thermiques de l'énergie libre de vibration ou l'énergie libre de Helmholtz donnée par [117]:

$$F = 3nNk_B T \int_0^{\omega^{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right\} g(\omega) d\omega \quad \text{IV.10}$$

Les résultats obtenus pour la dépendance de la température de l'énergie libre de vibration  $F$  pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les quatre phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  sont illustrés sur la figure IV.13. Ces figures montrent que lorsque la température augmente, l'énergie libre de vibration  $F$  diminue progressivement et tend vers zéro et par la suite à des valeurs négatives.

L'énergie de vibration  $F$  décroît avec l'augmentation de la température pour les phases considérées et prend des valeurs négatives à partir de 570 K, 640 K, 960 K et 970 K pour les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , respectivement.



**Fig. III.13:** Les calculs de l'énergie libre d'Helmholtz  $F$  en fonction de la température en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases cubique ( $Pa\bar{3}$ ), tétragonale de type-rutile ( $P4_2/mnm$ ), tétragonale ( $I\bar{4}2d$ ), et tétragonale ( $P\bar{4}m2$ ).

## V.2 L'entropie

En thermodynamique classique, et pour tout système en équilibre thermodynamique, l'entropie est définie comme une fonction d'état notée  $S$ , qui est une grandeur extensive additive exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad \text{IV.11}$$

et qui devient, pour une transformation réversible à la température  $T$  constante :

$$S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{IV.12}$$

Pour un système fermé et thermiquement isolé, l'entropie ne peut que croître au cours d'une transformation irréversible. Le système atteint l'équilibre lorsque son entropie est maximale.

Boltzmann exprimé l'entropie statique en fonction du nombre  $\Omega$  d'états microscopiques, pour définir l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique par :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \text{IV.13}$$

L'entropie permet, à l'échelle microscopique, de mesurer le degré de désordre d'un système, plus l'entropie est élevée, plus le désordre moléculaire est important.

Dans l'approximation quasi-harmonique, l'entropie est définie par [117]:

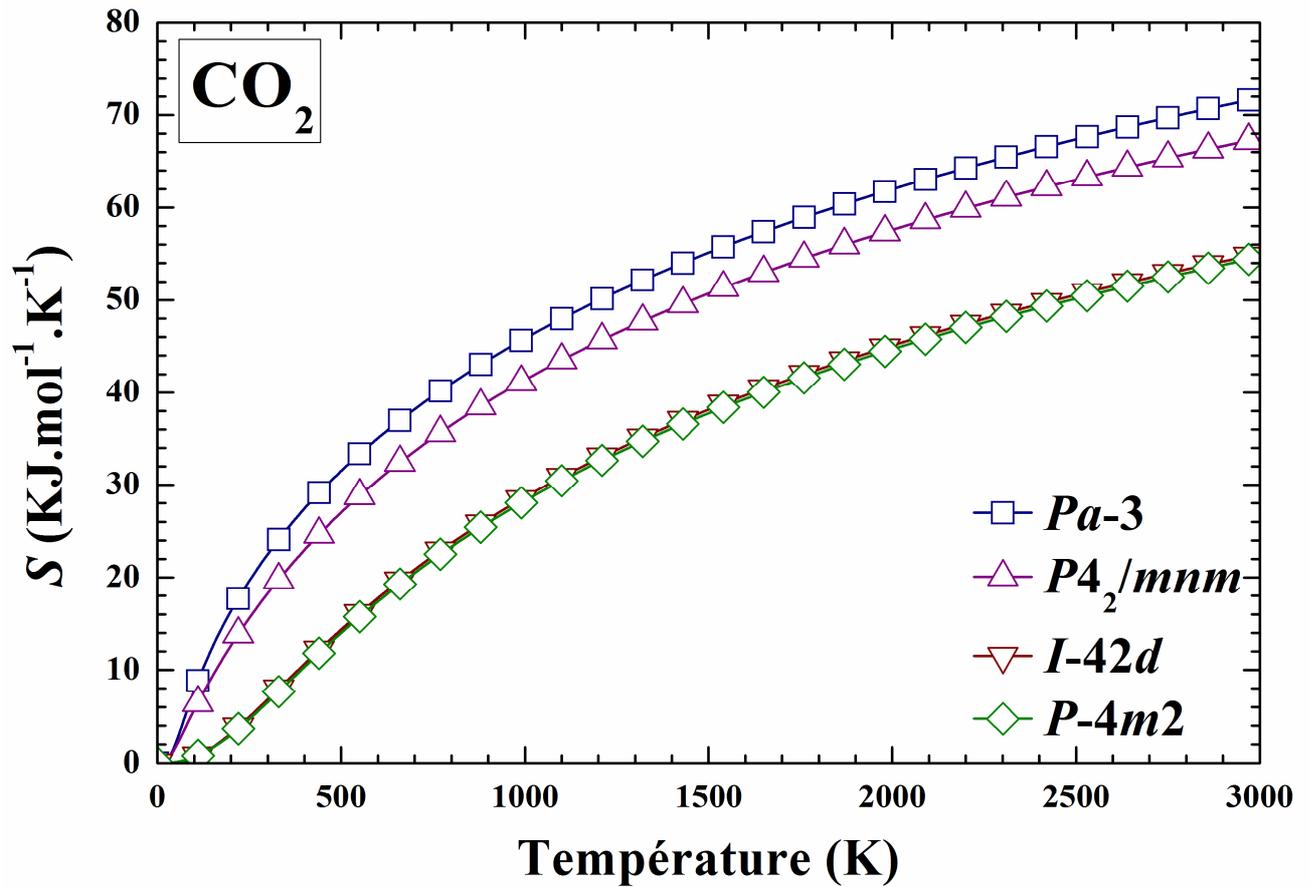
$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \ln\left\{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right\} \right] g(\omega) d\omega \quad \text{IV.14}$$

Nous avons tracé la variation de l'entropie en fonction de la température pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  (Fig. IV.14). D'après la figure IV.14, il est clair que l'entropie augmente avec la température, et varie de la même manière en fonction de la température pour les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ . Ainsi, les limites estimées de l'entropie à haute température sont de 80.42, 76.10, 63.70 and 63.32  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , respectivement.

La contribution majeure est due aux modes acoustiques de l'atome C et de l'anion O aux très basses températures. On constate ensuite que le mode optique de l'anion O entre en jeu et contribue dans

l'entropie totale à partir de certaines valeurs de la température, et le mode optique de l'atome C présente une contribution négligeable.

D'après la figure IV.14, nous constatons que l'entropie  $S$  calculée augmente progressivement avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que l'augmentation de la température provoque des oscillations plus intenses dans le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire.



**Fig. III.14:** Les calculs de l'entropie  $S$  en fonction de la température en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases cubique ( $Pa\bar{3}$ ), tétragonale de type-rutile ( $P4_2/mnm$ ), tétragonale ( $I\bar{4}2d$ ), et tétragonale ( $P\bar{4}m2$ ).

### V.3 La capacité calorifique

La capacité calorifique pour un solide est la quantité extensive exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  :

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{IV.15}$$

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{IV.16}$$

où  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante,  $C_v$  la capacité calorifique à volume constante,  $\delta T$  la variation infinitésimale de température accompagnant l'échange de la quantité infinitésimale de chaleur  $\delta Q$ ,  $H$  l'enthalpie,  $U$  l'énergie interne et  $T$  la température.

$C_p$  représente l'énergie thermique nécessaire pour élever la température d'un système d'un degré dans une transformation quasi-statique à pression constante. De même,  $C_v$  représente cette quantité d'énergie thermique mais dans une transformation quasi-statique à volume constant.

On définit également les capacités thermiques molaires et massiques à pression constante et à volume constant, obtenues en divisant  $C_p$  et  $C_v$ , respectivement, par  $n$  et  $m$  tel que  $n$  le nombre de moles et  $m$  la masse.

L'enthalpie est donnée par :

$$H = U + PV \quad \text{IV.17}$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial PV}{\partial T} \quad \text{IV.18}$$

$$C_p = C_v + \frac{\partial PV}{\partial T} \quad \text{IV.20}$$

La différence entre  $C_v$  et  $C_p$  réside dans le terme variation du produit ( $PV$ ) en fonction de la température qui est négligeable pour les solides, donc :

$$C_p \approx C_v \quad \text{IV.21}$$

Au courant du XIX<sup>e</sup> siècle, Dulong et Petit ont observé que la capacité calorifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante pour une mole de matière était proche de  $3R$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits. A basse température, son évolution est proportionnelle à  $T^3$  pour les isolants. Dans le cas des métaux, il faut compter une contribution additionnelle proportionnelle à  $T$

due aux électrons. L'interprétation correcte de ce comportement a été illustrée par Einstein (1907) et Debye (1912) [118] dans leurs modèles respectifs.

La loi de Dulong-Petit stipule que dans un solide monoatomique, dans lequel il y a  $6.023 \times 10^{23}$  ions par mole, la capacité calorifique est égale à  $25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (à  $\pm 1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  près environ).

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, la capacité calorifique est donnée en fonction de la fréquence de vibration et de la température par [117]:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csc}h^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad \text{IV.22}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann égale à  $1.38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ,  $n$  le nombre d'atomes par cellule élémentaire,  $N$  le nombre de cellules et  $g(\omega)$  la densité d'états des phonons normalisée par :

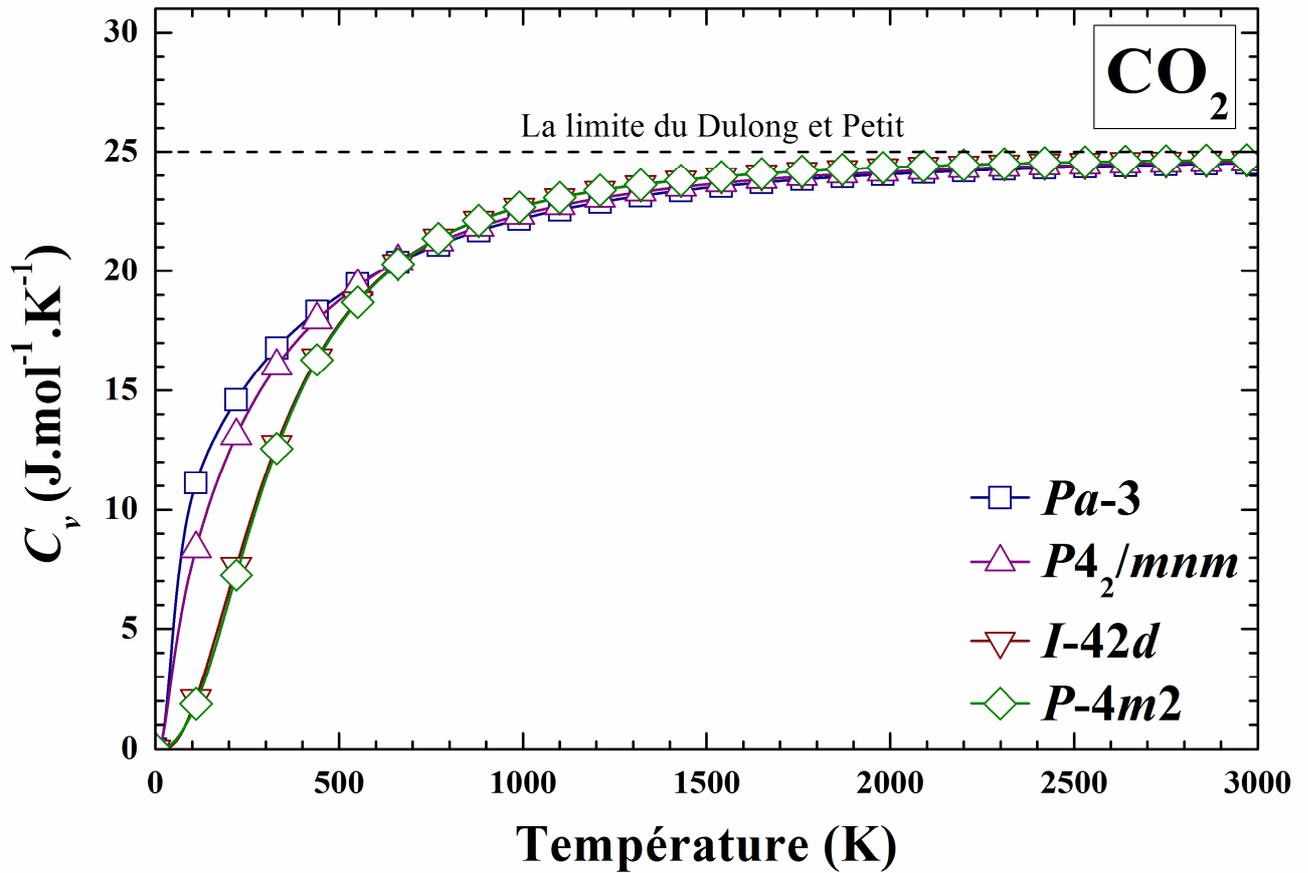
$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad \text{IV.23}$$

L'équation (IV.22) nous a permis, en premier lieu, de calculer  $C_v$  dans une gamme de température allant de 0 à 3000 K, et puis de représenter sa dépendance par rapport à la température, et ce, pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire étudié (figure IV.15).

La figure IV.15 montre la variation de la capacité calorifique à volume constante  $C_v$  du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire en fonction de la température à la pression zéro. On note que cette variation suit le modèle de Debye et tend vers la limite de Dulong et Petit ( $C_v \approx 25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à des hautes températures.

Aux basses températures, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  pour les quatre phases pyrite  $P\bar{a}\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire augmente rapidement avec l'augmentation de la température au-dessous de la température de Debye  $\theta_D$  ( $T < \theta_D$ ), et est une fonction de  $T^3$ . Nous avons observé la présence de courbures à des températures variées  $T < \theta_D$  (avec  $\theta_D = 1195 \text{ K}$ ,  $958 \text{ K}$ ,  $944 \text{ K}$  et  $1040 \text{ K}$  pour les phases pyrite  $P\bar{a}\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , respectivement.). Il faut noter que  $\theta_D$  a été déterminé à partir des vibrations de phonons. À des températures supérieures à  $\theta_D$  ( $T > \theta_D$ ),  $C_v$  tend asymptotiquement vers une constante et se rapproche de l'asymptote de Dulong et Petit autour de 24.06, 24.63, 24.69 et  $24.71 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les phases pyrite  $P\bar{a}\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , respectivement.

En outre, l'allure que présente la capacité calorifique à volume constante  $C_v$  du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , semble être identiques pour les deux phases  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  à haute pression. Ainsi, ces phases ont des quantités thermodynamiques proches à certaines températures critiques.



**Fig. III.15:** Les calculs de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température en utilisant GGA-PBEsol du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases pyrite ( $Pa\bar{3}$ ), tétragonale de type-rutile ( $P4_2/mnm$ ),  $\beta$ -cristobalite ( $I\bar{4}2d$ ), et tétragonale ( $P\bar{4}m2$ ).

Dans le Tableau III.5, les paramètres thermodynamiques calculés à certaines températures données sont présentés. Les deux phases, qui sont les phases  $I\bar{4}2d$  et  $P\bar{4}m2$  ont les valeurs d'entropie les plus faibles à température ambiante ( $T = 300$  K).

**Tableau III.5:** Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), de l'entropie  $S$  (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et de l'énergie libre d'Helmholtz  $F$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à 0 K, 300 K et à la température de Debye  $\theta_D$  du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire en utilisant GGA-PBEsol dans les phases pyrite ( $Pa\bar{3}$ ), tétragonale de type-rutile ( $P4_2/mnm$ ),  $\beta$ -cristobalite ( $I\bar{4}2d$ ) et tétragonale ( $P\bar{4}m2$ ).

	Réf.	$F$			$C_v$			$S$		
		$T=0$ K	$T=\theta_D$ K	$T=300$ K	$T=0$ K	$T=\theta_D$ K	$T=300$ K	$T=0$ K	$T=\theta_D$ K	$T=300$ K
$Pa\bar{3}$	[18]	11.14	-26.85	7.67	0	22.85	16.27	0	49.82	22.52
$P4_2/mnm$	[18]	11.32	-15.58	8.62	0	22.20	15.35	0	40.41	18.27
$I\bar{4}2d$	[18]	12.47	0.23	11.80	0	22.46	11.50	0	27.36	06.82
$P\bar{4}m2$	[18]	12.58	-2.12	11.92	0	22.86	11.27	0	29.17	06.52

En outre, les énergies libres calculées ( $F$ ) pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  sont de 11.14, 11.32, 12.47 et 12.58  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $T = 0$  K et 7.67, 8.62, 11.80 et 11.92  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $T = 300$  K, respectivement.

Les valeurs calculées de l'énergie libre en fonction de la température présentées dans le Tableau III.5 montrent que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) solide non moléculaire dans les phases ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  sont plus sensibles à la variation de température que les phases pyrite  $Pa\bar{3}$  et tétragonale  $P4_2/mnm$ .

# Conclusion générale

Le travail présenté ici s'est porté sur une étude théorique basée sur des calculs ab-initio en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation GGA-PBEsol pour l'exploration de nouvelles phases structurales induites par la pression du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire à 0 K.

A cet effet, nous avons entamé une étude des propriétés structurales et dynamique de dix-sept polymorphes solides du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire en prévoyant la stabilité des phases à haute pression. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être récapitulés comme suit :

Les propriétés de l'état fondamental telles que les paramètres du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression pour les dix-sept différentes phases ont été déterminées. Nos résultats calculés se trouvent pour certaines phases en bon agrément avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Les calculs de l'enthalpie ont révélé que la phase pyrite  $Pa\bar{3}$  hypothétique du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide non moléculaire est la plus stable parmi les dix-sept phases considérées. De plus, aucune transition de phase n'a été observée de la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  à la phase tétragonale  $P4_2/nmc$  à haute pression. Nous avons montré que la phase tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$  se transforme en phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  à  $P = 11$  GPa. Une autre transition de phase se produit également de la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  à la phase tétragonale  $P\bar{4}m2$  sous pression au-dessus de  $P = 168$  GPa.

Les courbes de dispersion phonons et des densités d'états des phonon montrent que les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$  et  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  sont dynamiquement stables, tandis que la phase orthorhombique  $Pnmm$  est instable en raison de la présence de modes imaginaires (fréquences négatives) dans toutes les directions de la zone de Brillouin. Ainsi, la phase tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$  est la phase CO<sub>2</sub>-II intermédiaire probable comparée à la phase orthorhombique  $Pnmm$ . Aussi, la phase  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$  est énergétiquement et dynamiquement plus favorable que la phase  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  parmi les phases dans la classe tridymite. Les phases  $\alpha$ -cristobalite  $P4_12_12$  et tétragonale  $P\bar{4}m2$  ont des petits modes négatifs au point  $\Gamma \approx 33$  cm<sup>-1</sup> et 41 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Ces modes ont été attribués au bruit numérique. Ainsi, la phase tétragonale  $P\bar{4}m2$  est énergétiquement et dynamiquement stable à haute pression avec  $P = 168$  GPa.

Les propriétés thermodynamiques des phases dynamiquement stables dans le chemin de transition induites par la pression, qui sont les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ , et tétragonale  $P\bar{4}m2$  ont été déterminées dans un intervalle de température allant de 0 à 3000 K. Ces phases ont une température de Debye ( $\theta_D$ ) élevées de 1195, 958, 944 et 1040 K pour les phases pyrite  $Pa\bar{3}$ , tétragonale de type rutile  $P4_2/mnm$ ,  $\beta$ -cristobalite  $I\bar{4}2d$ , et tétragonale  $P\bar{4}m2$ , respectivement, elles sont donc rigides.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour d'autres études plus compliquées. Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre cette voie. A l'issue de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être dégagées. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude des matériaux hybrides à base de carbone.

# Les références bibliographiques

- [1] Y. A. Freiman and H.-J. Jodl, "Solid oxygen," *Physics Reports*, vol. 401, pp. 1-228, 2004.
- [2] I. Goncharenko, O. Makarova, and L. Ulivi, "Direct determination of the magnetic structure of the delta phase of oxygen," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 055502, 2004.
- [3] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, "Optical response of very high density solid oxygen to 132 GPa," *Journal of Physical chemistry*, vol. 94, pp. 1117-1122, 1990.
- [4] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. Eremets, and K. Amaya, "Superconductivity in oxygen," *Nature*, vol. 393, pp. 767-769, 1998.
- [5] Y. Akahama, H. Kawamura, D. Häusermann, M. Hanfland, and O. Shimomura, "New high-pressure structural transition of oxygen at 96 GPa associated with metallization in a molecular solid," *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 4690, 1995.
- [6] M. Nicol, K. Hirsch, and W. B. Holzapfel, "Oxygen phase equilibria near 298 K," *Chemical Physics Letters*, vol. 68, pp. 49-52, 1979.
- [7] F. A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, "The  $\epsilon$  phase of solid oxygen: Evidence of an O<sub>4</sub> molecule lattice," *Physical Review Letters*, vol. 83, p. 4093, 1999.
- [8] L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, and P. Loubeyre, "Observation of an O<sub>8</sub> molecular lattice in the  $\epsilon$  phase of solid oxygen," *Nature*, vol. 443, pp. 201-204, 2006.
- [9] R. Steudel and M. W. Wong, "Dark-Red O<sub>8</sub> Molecules in Solid Oxygen: Rhomboid Clusters, Not S<sub>8</sub>-Like Rings," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 1768-1771, 2007.
- [10] P. P. Edwards and F. Hensel, "Metallic oxygen," *ChemPhysChem*, vol. 3, pp. 53-56, 2002.
- [11] C. Thilorier, "Solidification de l'Acide carbonique," *Comptes rendus*, vol. 1, p. 194, 1835.
- [12] Y. Park, D.-Y. Kim, J.-W. Lee, D.-G. Huh, K.-P. Park, J. Lee, and H. Lee, "Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 12690-12694, 2006.
- [13] D. P. Cruikshank, A. W. Meyer, R. H. Brown, R. N. Clark, R. Jaumann, K. Stephan, C. A. Hibbitts, S. A. Sandford, R. M. Mastrapa, and G. Filacchione, "Carbon dioxide on the satellites of Saturn: Results from the Cassini VIMS investigation and revisions to the VIMS wavelength scale," *Icarus*, vol. 206, pp. 561-572, 2010.

- [14] G. Zasowski, F. Kemper, D. M. Watson, E. Furlan, C. Bohac, C. Hull, and J. Green, "Spitzer infrared spectrograph observations of class I/II objects in Taurus: composition and thermal history of the circumstellar ices," *The Astrophysical Journal*, vol. 694, p. 459, 2009.
- [15] H. J. Kim, N. J. Evans II, M. M. Dunham, J.-E. Lee, and K. M. Pontoppidan, "CO<sub>2</sub> Ice Toward Low-luminosity Embedded Protostars: Evidence for Episodic Mass Accretion via Chemical History," *The Astrophysical Journal*, vol. 758, p. 38, 2012.
- [16] J. De Smedt, "J. De Smedt and WH Keesom, *Physica* 5, 344 (1925)," *Physica*, vol. 5, p. 344, 1925.
- [17] A. Simon and K. Peters, "Single-crystal refinement of the structure of carbon dioxide," *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 36, pp. 2750-2751, 1980.
- [18] I. Benabdelkader, H. Bendaoud, K. Obodo, L. Beldi, and B. Bouhafs, "An ab initio study on the transition path of carbon dioxide at high pressure: Evidence for a new intermediate P4<sup>-</sup>m2 phase," *Computational Condensed Matter*, vol. 21, p. e00429, 2019.
- [19] J. Sun, D. D. Klug, R. Martoňák, J. A. Montoya, M.-S. Lee, S. Scandolo, and E. Tosatti, "High-pressure polymeric phases of carbon dioxide," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, pp. 6077-6081, 2009.
- [20] M.-S. Lee, J. A. Montoya, and S. Scandolo, "Thermodynamic stability of layered structures in compressed CO<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 79, p. 144102, 2009.
- [21] J. Dong, J. K. Tomfohr, O. F. Sankey, K. Leinenweber, M. Somayazulu, and P. F. McMillan, "Investigation of hardness in tetrahedrally bonded nonmolecular CO<sub>2</sub> solids by density-functional theory," *Physical Review B*, vol. 62, p. 14685, 2000.
- [22] X. Yong, H. Liu, M. Wu, Y. Yao, S. T. John, R. Dias, and C.-S. Yoo, "Crystal structures and dynamical properties of dense CO<sub>2</sub>," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, pp. 11110-11115, 2016.
- [23] N. Tajima, S. Tsuzuki, K. Tanabe, K. Aoki, and T. Hirano, "First principles prediction of crystal structures of CO<sub>2</sub>," *Electronic Journal of Theoretical Chemistry*, vol. 2, pp. 139-148, 1997.
- [24] C.-S. Yoo, M. Kim, W. Morgenroth, and P. Liermann, "Transformation and structure of silicatelike CO<sub>2</sub>-V," *Physical Review B*, vol. 87, p. 214103, 2013.
- [25] Y. Seto, D. Nishio-Hamane, T. Nagai, N. Sata, and K. Fujino, "Synchrotron X-ray diffraction study for crystal structure of solid carbon dioxide CO<sub>2</sub>-V," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, p. 012015.

- [26] V. Iota, C. Yoo, and H. Cynn, "Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures," *Science*, vol. 283, pp. 1510-1513, 1999.
- [27] C.-S. Yoo, V. Iota, and H. Cynn, "Nonlinear carbon dioxide at high pressures and temperatures," *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 444, 2001.
- [28] V. Iota and C.-S. Yoo, "Phase diagram of carbon dioxide: Evidence for a new associated phase," *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 5922, 2001.
- [29] C. Yoo, H. Kohlmann, H. Cynn, M. Nicol, V. Iota, and T. LeBihan, "Crystal structure of pseudo-six-fold carbon dioxide phase II at high pressures and temperatures," *Physical Review B*, vol. 65, p. 104103, 2002.
- [30] K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, and K. Takemura, "Crystal structure of the high-pressure phase of solid CO<sub>2</sub>," *Science*, vol. 263, pp. 356-358, 1994.
- [31] V. Giordano and F. Datchi, "Molecular carbon dioxide at high pressure and high temperature," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 77, p. 46002, 2007.
- [32] V. Iota, C.-S. Yoo, J.-H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans, and H. Cynn, "Six-fold coordinated carbon dioxide VI," *Nature materials*, vol. 6, p. 34, 2007.
- [33] F. A. Gorelli, V. M. Giordano, P. R. Salvi, and R. Bini, "Linear carbon dioxide in the high-pressure high-temperature crystalline phase IV," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 205503, 2004.
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [35] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [36] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [37] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. 100 , 136406 (2008)]," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 039902, 2009.
- [38] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [39] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*: Oxford University Press, USA, 1989.

- [40] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [41] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [42] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [43] V. Fock, "Self consistent field (mit Austausch für Natrium)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [44] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [45] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.
- [46] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [47] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. 26, p. 1200, 1982.
- [48] L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," *Physical Review*, vol. 145, pp. 561-567, 1966.
- [49] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.
- [50] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [51] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [52] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [53] D. C. Langreth and M. J. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 1809-1834, 1983.
- [54] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 3971-3974, 1993.

- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [56] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [57] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [58] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [59] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 4978-4978, 1993.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [61] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [62] U. Von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, 1972.
- [63] E. L. Shirley and R. M. Martin, "GW quasiparticle calculations in atoms," *Physical Review B*, vol. 47, p. 15404, 1993.
- [64] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [65] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, p. 685, 1958.
- [66] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," *Z. Phys*, vol. 52, pp. 555-600, 1928.
- [67] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids: symmetry and energy bands in crystals* vol. 2: McGraw-Hill, 1965.

- [68] J. Slater, "Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. S228-S228, 1965.
- [69] J. Slater, "Space Groups and Wave-Function Symmetry in Crystals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 37, p. 68, 1965.
- [70] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [71] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [72] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [73] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [74] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [75] N. Ashcroft, "ND Mermin Solid state physics," *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [76] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [77] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, p. 41, 2002.
- [78] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [79] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
- [80] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1951.
- [81] R. M. Dreizler and E. Engel, *Density functional theory*: Springer, 2011.
- [82] J. Chevary, S. Vosko, and K. A. Jackson, "Pederson, MR; Singh, DJ; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient: Approximation for Exchange and Correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 4978, 1993.
- [83] R. C. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *Audio and Electroacoustics, IEEE Transactions on*, vol. 17, pp. 93-103, 1969.

- [84] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, pp. 361-383, 1963.
- [85] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, p. 823, 1986.
- [86] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [87] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [88] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [89] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [90] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [91] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [92] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, pp. 62-71, 1985.
- [93] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, pp. 694-704, 1984.
- [94] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, p. 1671, 1987.
- [95] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [96] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [97] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, ed: Springer, 1996, pp. 139-153.

- [98] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [99] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [100] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of Li<sub>3</sub>N," *Physical Review Letters*, vol. 54, p. 1192, 1985.
- [101] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of <sup>57</sup>Fe," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3545-3548, 1995.
- [102] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [103] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell University Press, 1960.
- [104] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [105] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [106] G. Kresse, J. Furthmüller, and J. Hafner, "Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 32, p. 729, 1995.
- [107] K. Parlinski, Z. Li, and Y. Kawazoe, "First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO<sub>2</sub>," *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 4063, 1997.
- [108] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug, "First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, and Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 81, p. 174301, 2010.
- [109] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1-5, 2015/11/01/ 2015.
- [110] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Bouhafis, S. Méçabih, and B. Abbar, "First-principles study of the electronic structure, magnetism, and phonon dispersions for CaX (X= C, N) compounds," *Computational Condensed Matter*, vol. 17, p. e00336, 2018.

- [111] H. Bendaoud, K. Obodo, and B. Bouhafs, "Predicted dynamically stable new phase for CrO<sub>2</sub> compound: DFT+ U calculations," *Computational Condensed Matter*, vol. 21, p. e00400, 2019.
- [112] K. O. Obodo and N. Chetty, "A theoretical study of thorium titanium-based alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, pp. 229-235, 2013.
- [113] C. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Galli, V. Iota, M. Nicol, S. Carlson, D. Häusermann, and C. Mailhot, "Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: "Superhard" polymeric carbon dioxide," *Physical Review Letters*, vol. 83, p. 5527, 1999.
- [114] B. Holm, R. Ahuja, A. Belonoshko, and B. Johansson, "Theoretical investigation of high pressure phases of carbon dioxide," *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 1258, 2000.
- [115] A. R. Oganov, S. Ono, Y. Ma, C. W. Glass, and A. Garcia, "Novel high-pressure structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 273, pp. 38-47, 2008.
- [116] E. Uhl, "The ferromagnetic and paramagnetic properties of heusler alloys (Ni<sub>1-x</sub>Cox) <sub>2</sub>MnSn," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 43, pp. 354-358, 1982.
- [117] C. Lee and X. Gonze, "Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO<sub>2</sub> α-quartz and stishovite," *Physical Review B*, vol. 51, p. 8610, 1995.
- [118] C. Kittel, "Physique de l'état solide, 7ième ed.(Eds.) Dunod," ed: Paris, 1998.