

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE 352

UFR SCIENCES

CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille)
Département Théorie et Simulation Numérique

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et Science de la Matière
Spécialité : Matière condensée et Nanosciences

Alice DUFRESNE

Modélisation atomistique de la précipitation des hydrures de zirconium : méthodologie de développement d'un potentiel en liaisons fortes

Soutenue le 18/12/2014 devant le jury :

Cyrille BARRETEAU	CEA	Rapporteur
Bernard LEGRAND	CEA	Rapporteur
Christophe DOMAIN	EDF	Examineur
Roland HAYN	Aix-Marseille Univ.	Examineur
Simona ISPAS	Univ. Montpellier 2	Examinatrice
Alexandre LEGRIS	Univ. Lille 1	Examineur
Guy TREGLIA	CNRS	Directeur de thèse
Fabienne RIBEIRO	IRSN	Co-Directrice de thèse
Marc PETIT	IRSN	Invité



Cette oeuvre est mise a disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France](#).

Résumé

Le système zirconium-hydrogène est très étudié dans le cadre de la sûreté nucléaire car la précipitation d'hydrides entraîne la fragilisation des gainages, à base d'alliage de zirconium. Il s'agit de la première barrière de confinement des produits radioactifs : son intégrité doit être maintenue tout au long de la vie des assemblages combustible, en centrale y compris en cas d'accident et post-centrale (transport et entreposage). De nombreuses incertitudes demeurent quant aux cinétiques de précipitation des hydrides et à l'impact des contraintes sur leur précipitation. La modélisation à l'échelle atomique de ce système permettrait d'apporter des clarifications sur les mécanismes en jeu. Les méthodes traditionnelles de modélisation atomistique sont basées sur des approches thermostatistiques, dont la précision et la fiabilité dépendent du potentiel interatomique qui les alimente. Or il n'existe pas de potentiel rendant possible une étude rigoureuse du système Zr-H. Cette thèse a permis de développer cet outil manquant en utilisant l'approximation des liaisons fortes. Au-delà de ce nouveau potentiel, ce travail donne un guide détaillé des nombreuses étapes d'une dérivation de tels potentiels avec la prise en compte de l'hybridation *spd*, ajustés ici sur des calculs DFT. Ce guide est établi tant pour un métal de transition pur que dans la perspective d'un couplage métal-covalent (carbures, nitrures et siliciures métalliques).

Mots-clefs : Liaisons Fortes, Zirconium, Hydrides, Structure électronique, Potentiel interatomique, Diagramme de phases.

ATOMISTIC MODELING OF ZIRCONIUM HYDRIDE PRECIPITATION: METHODOLOGY FOR DERIVING A TIGHT-BINDING POTENTIAL

Abstract

The zirconium-hydrogen system is of nuclear safety interest, as the hydride precipitation leads to the cladding embrittlement, which is made of zirconium-based alloys. The cladding is the first safety barrier confining the radioactive products: its integrity shall be kept during the entire fuel-assemblies life, in reactor, including accidental situation, and post-operation (transport and storage). Many uncertainties remain regarding the hydrides precipitation kinetics and the local stress impact on their precipitation. The atomic scale modeling of this system would bring clarifications on the relevant mechanisms. The usual atomistic modeling methods are based on thermostatistic approaches, whose precision and reliability depend on the interatomic potential used. However, there was no potential allowing a rigorous study of the Zr-H system. The present work has indeed addressed this issue: a new tight-binding potential for zirconium hydrides modeling is now available. Moreover, this thesis provides a detailed manual for deriving such potentials accounting for *spd* hybridization, and fitted here on DFT results. This guidebook has been written in light of modeling a pure transition metal followed by a metal-covalent coupling (metallic carbides, nitrides and silicides).

Keywords : Tight-Binding, Zirconium, Hydrides, Electronic structure, Interatomic potential, Phase diagram.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM), je remercie Claude Henry de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Il n'aurait pu se faire sans le soutien financier de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) et de la région PACA.

J'adresse mes sincères remerciements à Cyrille Barreteau et Bernard Legrand pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit, d'en avoir fait un rapport et pour les discussions constructives ainsi amorcées. Je remercie aussi Christophe Domain, Roland Hayn, Simona Ispas, Alexandre Legris et Marc Petit qui ont accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de cette thèse.

Une thèse est une expérience tant scientifique qu'humaine, au cours de laquelle j'ai eu la chance d'être sous la direction bienveillante de Fabienne Ribeiro et Guy Trégliat. Je vous remercie de m'avoir guidée avec vos connaissances scientifiques, vastes et que vous transmettez avec plaisir et pédagogie, votre optimisme quant à mon travail et votre grande humanité.

Même si je vous ai peu côtoyés au cours de cette thèse, c'est vous, membres du Laboratoire de Physique et Thermodynamique des Matériaux (LPTM, IRSN) qui m'avez vue arriver en tant que 'jeune' stagiaire. Vous retrouver lors des différentes réunions était toujours un plaisir.

Au quotidien, j'ai eu l'immense chance et plaisir d'évoluer au sein du département Théorie et Simulation Numérique du CINaM. Je remercie – dans l'ordre alphabétique – Alexandre, pour les footings, les bons plans bivouacs mais aussi son aide 'numérique' ; Andres, qui m'a initiée avec une grande pédagogie et une rigueur précieuse aux calculs DFT ; Christine, pour m'avoir entraînée et si souvent accompagnée sur les sentiers de Luminy, parenthèses précieuses ; Christophe, pour sa bienveillance et ses blagues toujours bienvenues ; Hansi, qui nous aura démontré que la gastronomie allemande est pleine de bonnes surprises ; et Philippe, pour sa présence plus rare mais pleine d'entrain.

Bien évidemment, une équipe est aussi composée de ses non-permanents. Je remercie Mehdi et Aurélie qui m'ont accueillie dans l'équipe des doctorants, Sophie qui nous y a rejoints, Mariem, dont la présence par intermittence a été appréciée, et Benjamin, le dernier arrivé qui a rapidement pris ses marques. Vincent, ta présence pendant 6 mois dans le bureau était un plaisir ! Merci à Yann et Azzam, arrivés plus tardivement, d'avoir été des post-docs bienveillants et rassurants quant à la fin de thèse, c'était un plaisir de vous côtoyer cette dernière année ! Last but not least, bien au contraire, une mention très spéciale à la dream-team de mon bureau : Jack, qui m'a supportée deux ans sans broncher, et Léa, arrivée plus récemment mais qui a vite trouvé sa place. Cette composition 'finale' du bureau était top, j'ai eu de la chance d'être si bien entourée sur la fin. Merci les jeunes !

Le CINaM dépasse largement le cadre du département, et je remercie tous ceux que j'ai croisés et avec qui j'ai discuté régulièrement à la cafétéria (ou dans les vestiaires pour les sportifs), autour d'un café, d'un thé, au soleil de l'agréable terrasse du labo... Je tiens à remercier plus particulièrement ceux d'entre eux avec qui j'ai passé le plus de temps. Angèle, pour toutes les soirées passées ensemble (finalement, la convalescence a presque du bon !) et pour ton regard sage sur mon quotidien de doctorante. Brice, et ses blagues très raffinées. Frédéric, qui a particulièrement veillé à mon intégration, reparti trop vite

mais qui – heureusement – revient souvent ! Vasile, toujours partant, et dans la bonne humeur.

C'était une chance et un plaisir de pouvoir compter sur mes amis 'hors-labo'. La vieille et très précieuse garde qui me suit depuis le lycée, toujours présente bien que disséminée autour du globe. C'est un immense plaisir de vous retrouver, et la nostalgie ferneysienne revient facilement ! Les amitiés lausannoises commencent elles aussi à s'ancrer dans la durée : la physique crée de sacrés liens, la colocation (ah, les Cèdres...) et le master (Meierwiesenstrasse et le PSI peut-être ?) également. Là encore, je remercie le TGV/les avions qui ont rendu nos retrouvailles régulières possibles. Les amis aixois ont été fidèles pendant ces trois années, et les amis marseillais se sont ajoutés avec plaisir à mon quotidien. Un immense merci à tous !

Enfin, parce qu'il est toujours plus facile de se construire sur des bases solides, je remercie ma famille, proche et élargie, pour son soutien et sa bienveillance sans failles. Bessans et Sainte-Marguerite, repères aimés de toujours, sont restés des havres oh combien précieux ces trois dernières années.

Et un immense merci à toi, Olivier.

Maintenant, cap sur les prochaines aventures ! Et au succès - dont je ne doute pas - des deux missions #arayrospatial restantes !

Table des matières

I	Introduction	10
1	Importance des hydrures métalliques dans le stockage d'énergie	11
2	Contexte nucléaire	12
3	Objectifs de la thèse	17
	Références	19
II	Généralités sur la modélisation à l'échelle atomique	22
4	Introduction	23
4.1	Modèles thermostatistiques	23
4.2	Approches pour le calcul de l'énergie interne	28
5	Structure électronique	31
5.1	Une méthode 'ab initio' : la DFT	31
5.2	Une méthode paramétrée : les liaisons fortes	34
6	Système Zr/ZrH	48
	Références	50
III	Méthodologie de développement de potentiel TB pour des éléments dont l'hybridation spd est à considérer	55
7	Protocole d'ajustement des paramètres	57
7.1	Les liaisons fortes : un modèle énergétique adaptable	57
7.2	Choix à faire pour ajuster des paramètres de liaisons fortes	59
8	Les liaisons fortes en bande d seule	62
8.1	Traitement des métaux de transition par les liaisons fortes en bande <i>d</i> seule	62
8.2	Application des liaisons fortes en bande <i>d</i> seule au cas du Zr pur	65

9	Prise en compte de l'hybridation spd pour le traitement du zirconium en liaisons fortes et perte de généralité	66
9.1	Ajustement à l'équilibre	67
9.2	Ajustement en distance	69
9.3	Essai de réconciliation entre les deux approches	75
10	Extension de la méthodologie au système Zr-H	78
10.1	Choix faits pour le développement d'un potentiel Zr-H en liaisons fortes spd	79
10.2	Ajustement du potentiel ZrH	83
	Références	91
IV	Validation des potentiels	93
11	Validation du potentiel Zr pur	94
11.1	Transférabilité du potentiel	94
11.2	Validation sur des grandeurs physiques	103
12	Validation du potentiel Zr-H	110
12.1	Détermination des grandeurs physiques d'équilibre	110
12.2	Energie de formation de ZrH_2	111
12.3	Energie de solution de l'hydrogène dans une matrice Zr pur FCC	112
12.4	Etude de la tétragonalisation de la phase ZrH_2	114
	Références	115
V	Conclusions et perspectives	117
	Annexe : Potentiel SMA pour le Zirconium pur	120
A	Ajustement	120
B	Validation et transférabilité	121

Première partie

Introduction

Sommaire

1	Importance des hydrures métalliques dans le stockage d'énergie	11
2	Contexte nucléaire	12
3	Objectifs de la thèse	17
	Références	19

1 Importance des hydrures métalliques dans le stockage d'énergie

Ce travail de thèse a été initié par l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire). Il s'inscrit dans le cadre du développement continu d'outils de modélisation des matériaux pour la sûreté nucléaire. Cependant, la problématique des hydrures métalliques concerne le monde des matériaux pour l'énergie au sens large, dépassant le cadre de la seule énergie nucléaire.

En effet, le développement des énergies renouvelables entraîne l'apparition de contraintes nouvelles sur le réseau électrique pour réussir à ajuster cette production d'électricité à la demande. Les énergies éoliennes et solaires sont des sources d'énergie intermittentes par essence, et leurs sites de production sont nombreux et géographiquement dispersés. Ainsi, pour éviter de saturer le réseau et de gaspiller l'énergie produite lors des pics de production, stocker efficacement le surplus d'énergie devient un enjeu majeur. L'hydrogène est au cœur du concept de stockage du surplus d'électricité [1]. Ce surplus servirait à produire de l'hydrogène par hydrolyse de l'eau, et cet hydrogène serait le carburant de piles à combustible permettant la production ultérieure d'électricité. Le cycle de production, stockage et consommation de l'hydrogène ne produit pas de CO₂, ce qui rend cette filière énergétique particulièrement propre. Le défi à relever est d'arriver à stocker de l'hydrogène pour le rendre disponible à tout moment et en tout lieu [2]. Or l'hydrogène a une très faible masse molaire, un très bas point de liquéfaction (- 253°C), et ses conditions de stockage sont délicates. Vouloir dépasser ces inconvénients se justifie par la forte densité massique d'énergie de l'hydrogène, de 33 kWh/kg, supérieure à tous les vecteurs actuellement disponibles, typiquement de 12kWh/kg pour l'essence ou le diesel.

Les trois grandes formes de stockage de l'hydrogène sont les voies gazeuses, liquides et solides. L'hydrogène est un gaz très léger et inflammable, donc difficilement entreposable. Son stockage gazeux dans des réservoirs à haute pression, dits hyperbares, ne permet pas d'atteindre des densités de stockage élevées. Il n'est envisageable que pour entreposer quelques kilos d'hydrogène et son acceptation par le public n'est pas acquise. Pour des quantités plus importantes, d'autres solutions, plus sûres, doivent être recherchées. A cause de sa température de liquéfaction, le stockage cryogénique de l'hydrogène liquide permet d'augmenter la densité de stockage mais l'énergie utilisée pour liquéfier le gaz et le maintenir à cette température représente au moins 20 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène [3]. La rentabilité, et donc l'intérêt d'un tel mode de stockage, en sont considérablement réduits. L'hydrogène peut également être stocké sous forme solide, en utilisant l'absorption réversible de l'hydrogène dans certains matériaux, métaux et composés intermétalliques lorsqu'ils sont mis en contact avec ce gaz. Parmi les matériaux aujourd'hui explorés se trouvent le Mg et des systèmes à base de Ti, V et Ni. Les hydrures de magnésium sont l'objet de collaborations industrie/recherche académique, et ont l'intérêt d'avoir une densité volumique de stockage supérieure à celle de l'hydrogène liquide, de l'ordre de 7,6 % massique. L'absorption de l'hydrogène se fait à pression modérée, de l'ordre de la dizaine de bars. La réaction de désorption du gaz étant endothermique, la température du réservoir chute rapidement en cas de fuite accidentelle, qui s'interrompt d'elle-même [3]. Pour les hydrures dans les systèmes à base de Ti, V et Ni, le stockage d'hydrogène ne dépasse pas encore 3% massique. De nombreux défis demeurent pour augmenter la capacité de stockage solide de l'hydrogène, grâce à

la nanostructuration du magnésium mais aussi à l'utilisation de matériaux hybrides et au développement de nouveaux composés.

Ainsi, le déploiement des énergies renouvelables de type solaire et éolien ouvrent des champs de recherche sur les hydrures métalliques. Le zirconium est utilisé dans certains systèmes étudiés, comme dans des alliages à base de vanadium [1]. Au-delà de cette problématique du stockage, le zirconium est le composant principal d'alliages utilisés dans l'industrie nucléaire, pour laquelle les hydrures de zirconium sont l'objet d'études relevant de la sûreté nucléaire.

2 Contexte nucléaire

En sûreté nucléaire, le concept de défense en profondeur définit trois barrières de confinement des produits radioactifs au sein des réacteurs à eau pressurisée (REP), qui sont indépendantes les unes des autres (cf. Fig. 1) :

- la gaine, faite en alliage de zirconium et contenant les crayons combustibles : elle doit retenir les produits radioactifs libérés par les pastilles combustibles ;
- le circuit primaire, composé du circuit de refroidissement primaire et de la cuve en acier : il constitue une deuxième enveloppe capable de retenir la dispersion des produits radioactifs contenus dans le combustible si les gaines sont défaillantes ;
- l'enceinte de confinement, c'est-à-dire le bâtiment en béton qui abrite le circuit primaire : c'est le dernier rempart à la dissémination de produits radioactifs.

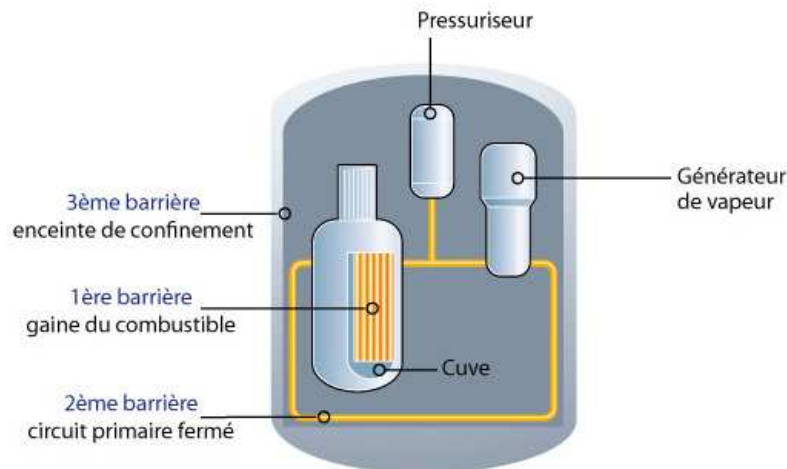


FIGURE 1 – Représentation schématique des trois barrières de confinement des REP définies par le concept de défense en profondeur, ©IRSN.

A ces trois barrières s'ajoute le combustible lui-même, à savoir les pastilles d' UO_2 , qui doit en premier lieu limiter le relâchement des produits radioactifs. Pour exploiter de façon sûre l'énergie nucléaire, il faut donc assurer la tenue de ces différentes barrières en tout temps, en toute situation (normale mais aussi incidentelle et accidentelle¹) et tout

1. Sur l'échelle de gravité des incidents et accidents INES (International Nuclear Event Scale), qui comporte 8 niveaux, les niveaux 1 à 3 correspondent à des incidents, et 4 à 7 à des accidents, et le niveau 0 à un écart sans importance du point de vue de la sûreté. Cette échelle se fonde sur trois critères de

au long de la vie des différents composants (au sein du réacteur, mais aussi pendant l'entreposage et le transport des assemblages combustibles).

Les alliages à base de zirconium sont traditionnellement utilisés pour les gainages nucléaires. En effet, ils possèdent une faible section efficace d'absorption des neutrons combinée à des propriétés thermo-mécaniques satisfaisantes et une bonne résistance à la corrosion. Lors du fonctionnement d'un REP, les assemblages combustibles sont placés dans un environnement corrosif (milieu aqueux, irradiation, haute température), ce qui conduit dans un premier temps à la formation d'une couche d'oxyde, la zircone, à la surface des gaines. L'hydrogène produit par la réduction de l'eau diffuse ensuite à travers cette couche d'oxyde et se met en solution dans le matériau, où il reste relativement mobile. La diffusion des atomes d'hydrogène est pilotée par différents gradients : concentration en hydrogène, température et contraintes. En première approximation, on peut considérer que le gradient de concentration en hydrogène va de l'extérieur vers l'intérieur de la gaine, celui de température est dirigé de l'intérieur de la gaine en contact avec le combustible chaud vers l'extérieur en contact avec le réfrigérant. Or, la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium est basse : au-delà de la limite de solubilité, des hydrides de zirconium précipitent. Cette limite de solubilité est davantage atteinte dans la zone externe de la gaine, où les concentrations en hydrogène sont plus élevées et les températures plus basses. Une couche d'hydride précipite en périphérie [4], allant parfois jusqu'à la formation de 'cloques' (RIM) d'hydrides si la couche de zircone desquame [5]. Hydrogène en solution et précipités coexistent ainsi dans la gaine, comme représenté figure 2.

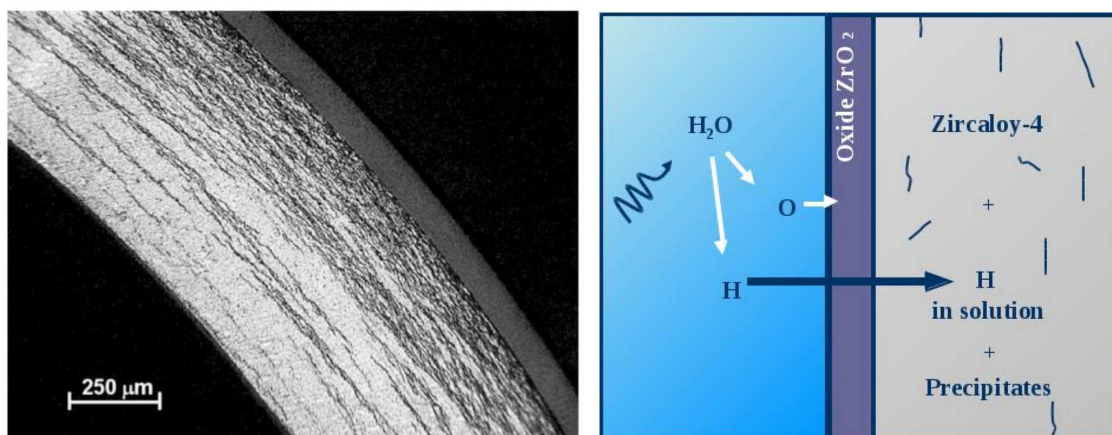


FIGURE 2 – Coupe au microscope optique d'une gaine en Zircaloy-4 à haut taux de combustion [6] (gauche) et représentation schématique du processus d'hydruration de la gaine (droite).

Dès les débuts de l'utilisation des alliages à base de zirconium dans les réacteurs, des études sur les hydrides de zirconium dans ces alliages ont été faites expérimentalement pour mieux connaître leurs propriétés thermo-mécaniques [7; 8; 9]. Elles ont mis en évidence l'effet fragilisant de l'hydrogène sur ce métal [10; 11].

classement : les conséquences pour l'environnement à l'extérieur du site, les conséquences à l'intérieur du site et la dégradation des trois barrières de sûreté. Un accident nucléaire implique une contamination non-négligeable à l'extérieur du site conduisant à la mort d'un travailleur ou à une dégradation des barrières de sûreté.

Cet effet des hydrures sur la gaine est aujourd'hui admis [12], il peut conduire à leur fissuration [13; 14]. La rupture d'une gaine est un phénomène localisé. Il apparaît d'abord dans les zones les plus sollicitées des gainages. Les hydrures n'y sont pas répartis de façon homogène : à contrainte donnée, une défaillance de la gaine apparaît d'abord dans les zones les plus fragiles, c'est-à-dire où la concentration en hydrures est la plus importante. Pour assurer la pertinence des marges de sûreté prises sur la tenue mécanique des gainages, les seuils de concentrations limites en hydrures sont basés sur les valeurs extrêmes (avec une marge) et non sur une concentration moyenne.

L'impact des gradients de contraintes sur la précipitation localisée d'hydrures est connu de longue date au travers du phénomène de DHC (Delayed Hydride Cracking) [15; 16], qui apparaît à l'extrémité de fissures dans la gaine. A cet endroit, les contraintes locales, élevées, sont perçues comme un moteur à la précipitation d'hydrures puisqu'elles diminuent la solubilité de l'hydrogène. Le précipité croît et la fracture se propage dans la zone fragilisée, créant de nouvelles zones où les contraintes sont élevées et le processus se répète [17].

De plus, l'application d'une contrainte entraîne une précipitation des hydrures perpendiculairement à la direction de cette contrainte [18], visible à l'échelle macroscopique (Fig. 3).

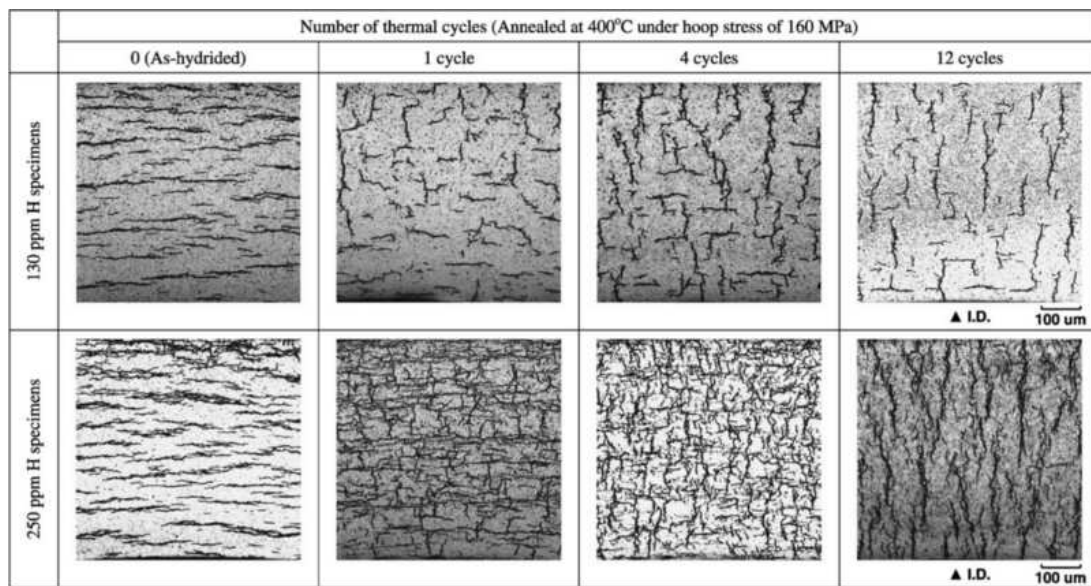


FIGURE 3 – Micrographies montrant la réorientation des hydrures dans des gaines en Zircaloy-4 soumis à des cycles thermiques sous contrainte [19].

Au cours d'un cycle thermique, les hydrures se dissolvent lors de la chauffe et reprécipitent au cours du refroidissement, avec une orientation qui dépend des contraintes, sachant que l'orientation perpendiculaire à celles-ci est privilégiée. Ce phénomène est appelé réorientation des hydrures sous contrainte. Cette réorientation apparaît lors des étapes de la vie des assemblages combustibles correspondant à des cycles thermiques, comme par exemple au cours du transport des combustibles usagés ou en cas d'accident. Elle est particulièrement nocive du point de vue de la résistance mécanique : elle peut remettre en cause l'intégrité de la structure. Or, le niveau de contraintes appliquées entraînant une réorientation des hydrures dépend de la microstructure, de la mise en forme et de l'histoire du matériau [8]. Il est donc primordial de connaître l'état microstruc-

tural des gainages tout au long de leur vie et d'établir des liens entre microstructure et propriétés mécaniques de la gaine.

Ces questions sont particulièrement ouvertes pour la vie post-centrale des assemblages combustibles. Ils sont alors entreposés pendant plusieurs années dans une piscine au sein du bâtiment réacteur où ils refroidissent. Lors de leur transport à sec vers l'usine de retraitement ou le lieu d'entreposage de longue durée qui suit, leur température remonte et les hydrures se remettent en solution. A leur arrivée en usine de retraitement, les assemblages subissent une aspersion d'eau pour être refroidis. On peut alors se demander sous quelle forme et en quelle quantité les hydrures vont re-précipiter, et si cette nouvelle microstructure menace la tenue des gaines. La caractérisation thermodynamique, mais aussi cinétique, de la précipitation des hydrures, en particulier sous contrainte, est donc très importante du point de vue de la sûreté nucléaire.

Au-delà de ces questions soulevées par la vie 'post-centrale' des assemblages combustibles, clarifier les cinétiques de précipitation des hydrures apporterait également des informations intéressantes sur la tenue des gaines en situation accidentelle. Dans le cas d'un RIA (Reactivity Induced Accident²), la température de certains assemblages combustibles augmente brutalement avec l'augmentation locale de réactivité et l'hydrogène se remet en solution. Le réacteur est ensuite arrêté automatiquement grâce à la chute des grappes de commande intactes. Les assemblages se refroidissent alors et les hydrures reprécipitent et peuvent se réorienter, menaçant la tenue des gaines. Ce scénario d'accident est au cœur de l'activité du Laboratoire de Physique et Thermomécanique des Matériaux (LPTM) de l'IRSN auquel je suis rattachée.

L'importance de ce sujet se reflète par une abondante littérature afférente mais la nature exacte, la stabilité et les mécanismes de formation des hydrures restent controversés [20]. Etudier la cinétique de précipitation des hydrures est une tâche ardue car l'hydrogène ne peut être gardé en sursaturation par trempe [21] : les méthodes classiques de vieillissement par trempe ne peuvent être utilisées. Les données expérimentales disponibles sont principalement obtenues par des méthodes d'observation indirecte (par exemple, de 'Differential Scanning Calorimetry' [22]) ou sur des analyses *post-mortem*. L'espace laissé aux débats est donc large.

Concernant la nature et la stabilité des hydrures, de nombreux auteurs ont observé et identifié comme étant stable la phase δ , cubique faces centrées (FCC) de type fluorite, d'hydrures ZrH_{2-x} [23], qu'on retrouve sur le diagramme de phase ZrH (Fig. 4). Notons qu'il existe aussi la phase d'hydrure ϵ , tétragonale centrée et de composition variant entre $\text{ZrH}_{1.77}$ et ZrH_2 , qui précipite dans des conditions qui ne sont pas rencontrées en réacteur, à savoir en présence d'une forte teneur en hydrogène à basse température. D'autres résultats suggèrent que la phase γ , tétragonale faces centrées (FCT), d'hydrures (ZrH) peut également être stabilisée [24]. Pour les hydrures δ et γ , qui apparaissent en réacteur, les séquences de précipitation ne sont pas complètement éclaircies. On peut distinguer deux principales séquences envisagées. La première suppose les formations successives de l'hydrure γ puis de l'hydrure δ [25]. La seconde envisage un passage direct de la phase α , hexagonale compacte (HCP, qui est celle du Zr pur) à l'hydrure δ , où γ est un sous-produit de la dissolution de l'hydrure δ dans la phase α [24]. De plus, il semblerait que les hydrures γ ne soient stables qu'à température ambiante : en-dessous de 180 °C, il a été observé une croissance des hydrures γ au détriment des δ [26]. Cepen-

2. Le RIA est un scénario d'accident consécutif à une augmentation subite du flux de neutrons due soit à l'éjection d'une grappe de commande soit à l'injection accidentelle d'eau non-borée au sein du réacteur.

nant, la découverte plus récente de l'hydruire métastable cohérent ζ [23] laisse penser que d'autres hydrures métastables pourraient jouer un rôle dans la séquence de précipitation. En outre, il existe des effets d'alliage sur les phases d'hydrures qui précipitent [27].

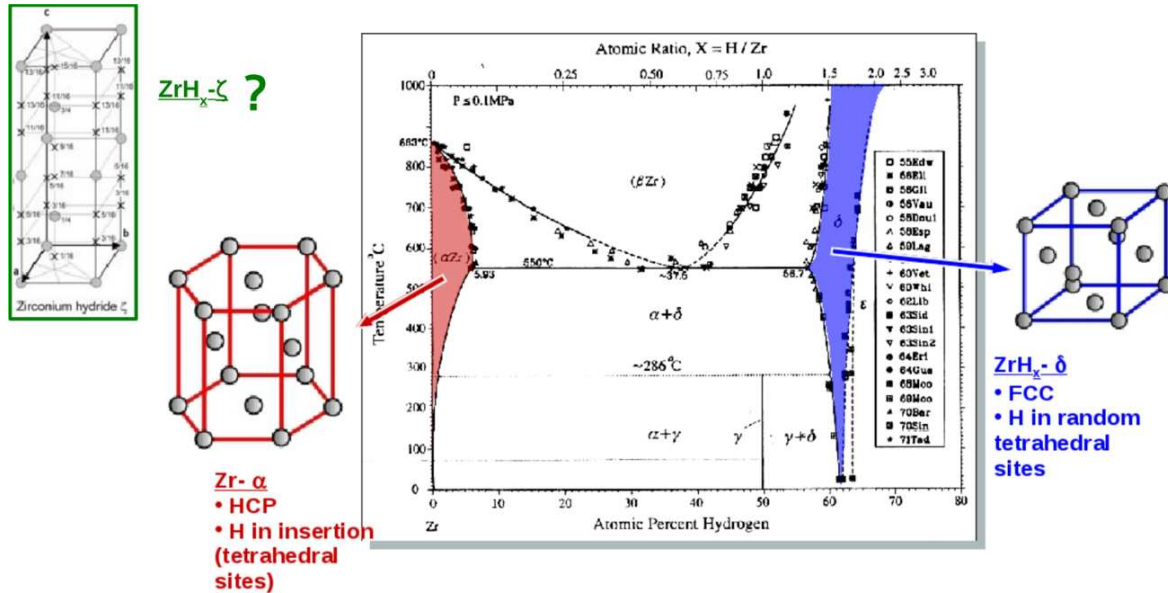


FIGURE 4 – Diagramme de phase Zr-H.

Concernant la cinétique de précipitation, certains considèrent qu'elle est quasi-instantanée [28; 7]. D'autres suggèrent une cinétique de précipitation plus lente [29; 26], ce qui pourrait expliquer l'hystérésis observée entre les courbes de limite de solubilité de l'hydrogène déterminées en précipitation et remise en solution en fonction de la température, comme illustré sur la figure 5.

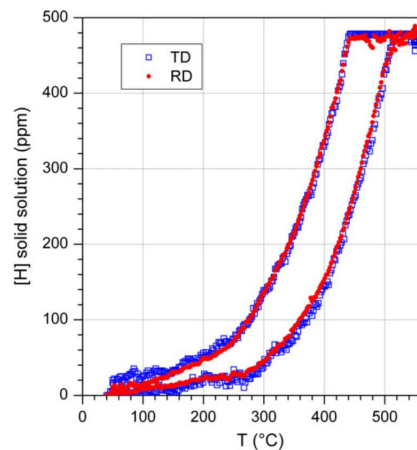


FIGURE 5 – Evolution de la concentration en hydrogène en solution en fonction de la température, dans les directions transverse (TD) et de laminage ('Rolling Direction', RD) de l'échantillon [30].

A ce jour, on ne dispose pas d'un modèle global pour expliquer ces phénomènes, et la connaissance incomplète de la séquence de précipitation des hydrures en est probablement la cause. En réponse aux méthodes indirectes, l'utilisation récente de rayons-X

à haute énergie au synchrotron a permis de suivre *in-situ* la dissolution et la remise en solution des hydrures, la réorientation des hydrures sous contraintes et d'établir un lien entre déformation du réseau cristallin de zirconium et concentration d'hydrogène en solution [6; 30; 31; 32; 33]. Les contraintes à l'interface entre les phases d'hydrogène en solution et hydrures précipités semblent jouer un rôle important sur les mécanismes et cinétiques de précipitation. Des questions restent cependant en suspens : comment expliquer les variations de paramètres de maille du zirconium ? Dans quelle mesure sont-elles dues à la concentration en hydrogène dissous ? Comment expliquer le retard à la reprécipitation des hydrures lorsque le système est refroidi ? Ces questions soulevées le sont à l'échelle atomique, à laquelle de nombreuses données expérimentales sont désormais accessibles.

Une meilleure compréhension des moteurs physiques à l'origine des interactions matrice-précipité et contrainte-précipité devrait être non seulement satisfaisante du point de vue intellectuel mais conduirait également à une meilleure prédiction de la précipitation. C'est dans cette perspective que s'inscrit ce travail de thèse.

3 Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est de développer les outils permettant de clarifier le diagramme de phase Zr-H, déjà présenté figure 4. Les clarifications à apporter concernent à la fois les phases existantes, la séquence de précipitation des hydrures, la cinétique de précipitation-remise en solution des hydrures, l'impact des contraintes sur le diagramme de phase et les éventuelles contraintes générées par la coexistence de phases non-cohérentes.

La modélisation du système Zr-H à l'échelle atomique devrait permettre de découpler les effets des différents paramètres en jeu, à savoir la température, la concentration en hydrogène dissous et les contraintes locales et d'apporter un éclairage nouveau aux données expérimentales disponibles. Un intérêt plus particulier devrait être porté aux domaines de stabilité et de métastabilité des différentes phases du diagramme de phase (Fig. 4). Enfin, cette modélisation du système Zr-H devrait permettre d'établir un lien entre contraintes locales, stabilité de phases et cinétique d'évolution.

Comme on cherche à explorer le diagramme de phase Zr-H, la thermostatique est l'outil indiqué et on se basera sur des approches de type Monte-Carlo. Ces approches nécessitent d'être fondées sur un modèle énergétique réaliste. Par réaliste, on entend un modèle présentant un degré de précision cohérent avec les phénomènes étudiés et un coût numérique permettant une exploration thermostatique. Ce modèle doit décrire l'évolution de l'énergie du système en fonction des positions des atomes et donc de leurs distances mutuelles. Formellement, l'énergie du système est obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger qui rend compte de l'interaction entre les nuages électroniques. La résolution précise de cette équation, sans paramètres ajustés mais en ayant recours à certaines approximations, fait traditionnellement appel à la DFT (*Density Functional Theory*, ou théorie de la fonctionnelle de la densité). Ce type de résolution a l'avantage d'être général et transférable à tout système, pour peu qu'il ne soit pas trop complexe, car cette méthode est très coûteuse en temps de calcul et espace mémoire.

On souhaite ainsi étudier des systèmes complexes et réaliser des calculs thermo-

statistiques qui nécessitent le calcul d'un grand nombre de configurations atomiques différentes : il faut mettre en œuvre des approches effectives plus légères mais paramétrées. L'objectif est de pouvoir explorer le diagramme de phase Zr-H, aussi le modèle énergétique choisi doit permettre *a minima* de différencier les différentes phases établies en présence : FCC, HCP, FCT, ... Il doit donc être à la fois transférable et précis. Transférable puisqu'il est impossible de postuler *a priori* quelle structure sera favorable : on ne peut pas utiliser une approche dont les paramètres varieraient en fonction de la structure cristallographique. Et précis car distinguer des structures aussi proches que FCC et HCP - toutes deux compactes - nécessite de tenir compte des atomes voisins sur au moins deux couches successives, la première couche de voisins (ou premiers voisins) étant la même (et la deuxième aussi si le rapport c/a du HCP est idéal). Dans ce contexte, un bon compromis entre précision/transférabilité et coût de calcul consiste à utiliser la méthode des liaisons fortes.

Le formalisme des liaisons fortes a pour objectif de décrire la structure électronique en utilisant des paramètres peu nombreux mais dont le sens physique est clair. Ces paramètres sont habituellement tabulés, par exemple dans [34]. Cependant, ils ne sont pas tabulés avec une dépendance en distance, dont on a besoin. De plus, il n'y a pas à notre connaissance de paramètres décrivant les interactions en présence d'hydrogène dans le zirconium disponibles dans la littérature.

Il nous a fallu développer une méthodologie pour dériver les paramètres nécessaires à la modélisation de ce système, en commençant par les interactions Zr-Zr avant de prendre en compte l'hydrogène. L'originalité de ce travail tient à la prise en compte de l'hybridation *spd* dans le développement d'un potentiel liaisons fortes, souvent négligée. Ses effets peuvent se révéler importants dans de nombreux systèmes : les hydrures, étudiés ici, mais aussi les nitrures et les carbures.

Ce manuscrit rappelle tout d'abord les méthodes usuelles de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Une attention particulière est portée aux méthodes de structure électronique que sont la DFT et les liaisons fortes. Un état de l'art de la modélisation du système Zr-H clôt cette première partie. Ensuite est détaillée la méthodologie de dérivation d'un potentiel en liaisons fortes basée sur des calculs de structure électronique DFT et prenant en compte l'hybridation *spd*. Le protocole d'ajustement des paramètres met en évidence la variété des choix à faire pour déterminer une paramétrisation de liaisons fortes cohérente. Le rappel du traitement traditionnel des métaux de transition en liaisons fortes *d* seule permet de situer cette méthodologie par rapport aux outils usuels. La méthodologie de développement de potentiel est appliquée dans un premier temps au zirconium pur avant d'être étendue au système Zr-H, motivation de cette thèse. Enfin, les potentiels dérivés sont validés sur différentes grandeurs physiques. On démontre ainsi la validité de la méthodologie développée et la robustesse des potentiels obtenus. Ils répondent bien au cahier des charges de la modélisation atomistique de la précipitation des hydrures de zirconium. Les conclusions et perspectives de ce travail clôturent le présent manuscrit.

Références

- [1] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9) :1121–1140, 2007.
- [2] G. Gondor. *Pour le stockage de l'hydrogène : analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2008.
- [3] P. De Rango, D. Fruchart, and P. Marty. Stockage massif de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium. *Techniques de l'ingénieur Innovations en nouvelles énergies*, 2014.
- [4] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, and F.D. Manchester. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 11(4) :385–395, 1990.
- [5] J.R. Santisteban, A. Steuwer, G. Domizzi, and M.J. Peel. Determination of residual stresses around blisters in Zr-2.5% Nb pressure tubes. *Powder Diffraction*, 24 :S72–S76, 2009.
- [6] A. T. Motta and L.-Q. Chen. Hydride formation in zirconium alloys. *JOM*, 64(12) :1403–1408, 2012.
- [7] D.G. Westlake. Precipitation strengthening in crystals of zirconium-hydrogen alloys containing oxygen as an impurity. *Acta Metallurgica*, 12(12) :1373–1380, 1964.
- [8] J.J. Kearns and C.R. Woods. Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in zircaloy tubing and plate. *Journal of Nuclear Materials*, 20(3) :241–261, 1966.
- [9] J.J. Kearns. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 22(3) :292 – 303, 1967.
- [10] C.E. Coleman and D. Hardie. The hydrogen embrittlement of α -zirconium — a review. *Journal of the Less Common Metals*, 11(3) :168 – 185, 1966.
- [11] C.E. Coleman and D. Hardie. The hydrogen embrittlement of zirconium in slow-bend tests. *Journal of Nuclear Materials*, 19(1) :1 – 8, 1966.
- [12] O.N. Pierron, D.A. Koss, A.T. Motta, and K.S. Chan. The influence of hydride blisters on the fracture of zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 322(1) :21 – 35, 2003.
- [13] IAEA. Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors. Technical report, IAEA, 2004.
- [14] M.P. Puls. Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 393(2) :350–367, 2009.

- [15] D. Weinstein and F.C. Holtz. Susceptibility of zirconium and zirconium alloys to delayed failure hydrogen embrittlement. *Trans. Am. Soc. Metals*, 57, 1964.
- [16] C.J. Simpson and C.E. Ells. Delayed hydrogen embrittlement in Zr-2.5 wt % Nb. *Journal of Nuclear Materials*, 52(2) :289 – 295, 1974.
- [17] M.P. Puls. Fracture initiation at hydrides in zirconium. *Metallurgical transactions A*, 22(10) :2327–2337, 1991.
- [18] R.N. Singh, R. Kishore, S.S. Singh, T.K. Sinha, and B.P. Kashyap. Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of zr-2.5 wt% nb pressure tube alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 325(1) :26 – 33, 2004.
- [19] H.C. Chu, S.K. Wu, and R.C. Kuo. Hydride reorientation in zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 373(1–3) :319 – 327, 2008.
- [20] L. Lanzani and M. Ruch. Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2) :165–176, 2004.
- [21] S.R. MacEwen, C.E. Coleman, C.E. Ells, et al. Dilation of hcp zirconium by interstitial deuterium. *Acta Metallurgica*, 33(5) :753–757, 1985.
- [22] S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, T. Matsuda, and S. Kobayashi. Thermal properties of zirconium hydride. *Journal of Nuclear Materials*, 294(1–2) :94 – 98, 2001. 10th Int. Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials.
- [23] Z. Zhao, J.-P. Morniroli, A. Legris, A. Ambard, Y. Khin, L. Legras, and M. Blat-Yrieix. Identification and characterization of a new zirconium hydride. *Journal of Microscopy*, 232(3) :410–421, 2008.
- [24] J.H. Root, W.M. Small, D. Khatamian, and O.T. Woo. Kinetics of the δ to γ zirconium hydride transformation in Zr-2.5 Nb. *Acta Materialia*, 51(7) :2041–2053, 2003.
- [25] C.D. Cann and E.E. Sexton. An electron optical study of hydride precipitation and growth at crack tips in zirconium. *Acta Metallurgica*, 28(9) :1215–1221, 1980.
- [26] W.M. Small, J.H. Root, and D. Khatamian. Observation of kinetics of γ zirconium hydride formation in Zr-2.5Nb by neutron diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 256(2–3) :102 – 107, 1998.
- [27] D.O. Northwood and U Kosasih. Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys. *International Metals Reviews*, 28(1) :92–121, 1983.
- [28] K. Une and S. Ishimoto. Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, 322(1) :66–72, 2003.
- [29] J.H. Root and R.W.L. Fong. Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5 Nb pressure tube material. *Journal of Nuclear Materials*, 232(1) :75–85, 1996.

- [30] O. Zanellato, M. Preuss, J.-Y. Buffiere, F. Ribeiro, A. Steuwer, J. Desquines, J. Andrieux, and B. Krebs. Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 420(1) :537–547, 2012.
- [31] R.S. Daum, Y.S. Chu, and A.T. Motta. Identification and quantification of hydride phases in zircaloy-4 cladding using synchrotron x-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 392(3) :453 – 463, 2009.
- [32] K.B. Colas, A.T. Motta, J.D. Almer, M.R. Daymond, M. Kerr, A.D. Banchik, P. Vizcaino, and J.R. Santisteban. In situ study of hydride precipitation kinetics and re-orientation in zircaloy using synchrotron radiation. *Acta Materialia*, 58(20) :6575 – 6583, 2010.
- [33] K.B. Colas, A.T. Motta, M.R. Daymond, M. Kerr, and J.D. Almer. Hydride platelet reorientation in zircaloy studied with synchrotron radiation diffraction. *Journal of ASTM International*, 8(1), 2011.
- [34] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Springer, 1986.

Deuxième partie

Généralités sur la modélisation à l'échelle atomique

Sommaire

4	Introduction	23
4.1	Modèles thermostatistiques	23
4.1.1	De l'échelle microscopique aux grandeurs moyennes	23
4.1.2	Méthodes de relaxation : des approches locales aux approches globales	24
4.2	Approches pour le calcul de l'énergie interne	28
5	Structure électronique	31
5.1	Une méthode 'ab initio' : la DFT	31
5.2	Une méthode paramétrée : les liaisons fortes	34
5.2.1	De l'approximation des liaisons fortes à la structure de bande et à la densité d'états en bande non-dégénérée	34
5.2.2	Généralisation de l'approche au cas spd	43
5.2.3	Traitement de deux espèces chimiques en liaisons fortes	45
5.2.4	Prise en compte de la distance	47
6	Système Zr/ZrH	48
	Références	50

La motivation de ce travail de thèse est de fournir les outils qui permettent de clarifier et explorer le diagramme de phase Zr-H par des approches de modélisation à l'échelle atomique. Plus précisément, on cherche ici à étudier les phases en présence et leurs domaines de stabilité, ainsi que l'exploration des liens entre contraintes locales, stabilité de phase et cinétique d'évolution des phases. Il est ainsi important d'apporter un éclairage nouveau aux incertitudes et contradictions encore nombreuses dans la littérature, comme exposé en introduction.

La modélisation à l'échelle atomique est limitée en taille et en temps : on peut s'intéresser à des systèmes de quelques nanomètres pour une durée allant de la pico- à la milliseconde. Dans une approche de type multi-échelle, l'échelle atomique permet de fournir des paramètres nécessaires aux modélisations mésoscopiques (identification des phases en présence, limite de solubilité, impact de la microstructure sur l'état de contraintes,...) mais aussi de mieux cerner les mécanismes physiques prépondérants qui sont en jeu à l'échelle mésoscopique. Ce sens physique acquis à l'échelle atomique peut guider le choix des modèles considérés et des paramètres pris en compte dans la modélisation aux échelles supérieures.

Une meilleure compréhension des phénomènes à l'échelle atomique est permise *via* l'accès à deux grandeurs fondamentales du système : son énergie interne et son entropie (de configuration et de vibration) qui permet de prendre en compte la température. Ces deux grandeurs correspondent aux deux familles d'outils de modélisation en matière condensée et sciences des matériaux. L'énergie interne est décrite par le modèle énergétique qui représente la cohésion entre les atomes. Sa connaissance rend alors possible une prise en compte de son entropie par une exploration thermostatistique de l'espace des phases du système³.

Dans cette partie, après un rappel des approches traditionnelles de thermostatistique et des différentes familles de calcul de l'énergie interne, les approches de structure électronique que sont la DFT et les liaisons fortes sont détaillées. Enfin, un état des lieux de la modélisation du système Zr/Zr-H permet de mieux cerner les limites actuelles de sa modélisation et de définir le cahier des charges imposé par Zr-H sur le modèle énergétique à développer.

4 Introduction

4.1 Modèles thermostatistiques

4.1.1 De l'échelle microscopique aux grandeurs moyennes

La physique statistique est la branche de la physique qui permet de faire le lien entre échelles macroscopique et microscopique d'un système. A l'échelle microscopique, les constituants du système et leurs interactions sont décrits par la mécanique quantique, alors qu'à l'échelle macroscopique, la physique classique est bien souvent suffisante pour décrire le système étudié. A cette échelle, les grandeurs manipulées sont celles également accessibles expérimentalement, telles la température, la pression, le volume, ... Les relier à un état ou des états microscopiques n'est pas direct.

3. c'est-à-dire l'espace des configurations atomiques possibles du système (coordonnées et vitesses des atomes)

En effet, la mécanique quantique se base sur les positions et les vitesses de tous les éléments du système. On peut alors définir l'espace des phases pour un système à N particules : à l'instant t , il est défini par $6N$ degrés de liberté ($3N$ coordonnées et $3N$ vitesses⁴). L'espace des phases est donc un espace à $6N$ dimensions dont chaque point correspond à un état différent du système. Cette approche n'est pas envisageable si l'on veut traiter des systèmes macroscopiques, où N est de l'ordre de 10^{23} atomes. La physique statistique permet d'établir des liens statistiques entre ces deux échelles de grandeurs, au travers de moyennes, et avec deux approches différentes de la 'moyenne' selon qu'on utilise la Dynamique Moléculaire (DM) ou des approches de type Monte-Carlo (MC).

En DM, l'idée sous-jacente est qu'il est possible d'accéder aux grandeurs moyennes d'un système à N -corps grâce à la simulation de son évolution temporelle naturelle. Les grandeurs moyennes extraites sont en fait des moyennes temporelles, valables sous condition d'une durée de simulation assez longue. En MC, les grandeurs calculées sont elles des moyennes sur un échantillonnage des micro-états possibles, en se basant sur le postulat fondamental de la physique statistique d'équiprobabilité de tous les micro-états pour un système isolé à l'équilibre macroscopique. Considérer que ces deux approches de la moyenne, temporelle et échantillonnée, des vitesses et positions des particules sont équivalentes pour un système à N -corps est appelée l'hypothèse d'ergodicité. En toute rigueur, cette hypothèse n'est pas valable dans le cas de verres, de phases métastables, et même, en principe, dans le cas de solides quasi-harmoniques [1].

4.1.2 Méthodes de relaxation : des approches locales aux approches globales

L'utilisation de modèles thermostatiques permet de passer d'une configuration figée à 0 K à une configuration relaxée, avec l'objectif d'atteindre l'équilibre thermodynamique du système. Cette relaxation se fait sur la surface d'énergie potentielle du système dans son espace des phases, fournie par le modèle énergétique. Selon l'approche choisie pour la relaxation, l'espace des phases accessibles est plus ou moins étendu, et plus ou moins localisé autour de la configuration initiale, comme schématisé figure 6.

La minimisation d'énergie interne est la méthode la plus locale. Elle permet d'identifier le minimum local proche de la configuration de départ, qui correspond à :

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta r_i} = 0 \quad (4.1)$$

Cette minimisation porte sur l'énergie interne, et non sur l'énergie libre. Elle se fait donc à une température de 0 K, l'entropie n'étant pas prise en compte. Différents algorithmes de minimisation existent, parmi lesquels la méthode de Newton-Raphson et la méthode du gradient conjugué [2]. Le choix dépend de la taille du système considéré, de l'espace mémoire disponible et de la distance estimée entre configuration initiale et d'équilibre.

La Dynamique Moléculaire, développée dans les années 1950 [3], permet d'explorer un espace des phases plus vaste autour de la configuration initiale. L'exploration

4. Dans le cas de la thermostatique classique, en opposition à quantique, l'espace des phases est défini par les $3N$ degrés de liberté que sont les coordonnées des éléments du système.

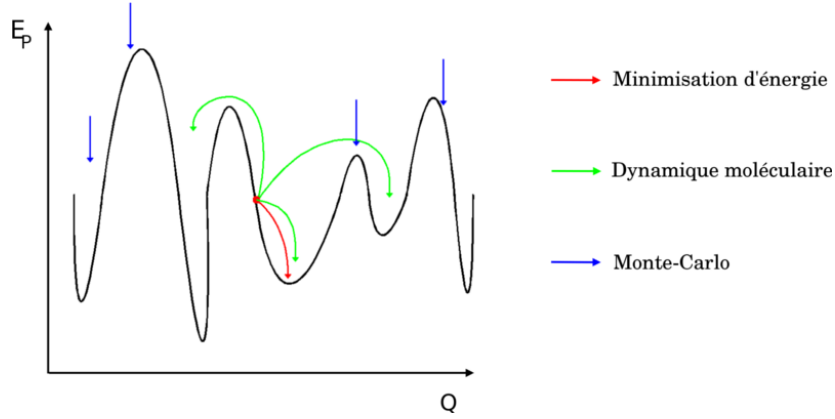


FIGURE 6 – Schéma de l'exploration de l'espace des phases en fonction de la méthode de relaxation choisie.

permise correspond à la résolution dans le temps de l'équation fondamentale de la dynamique classique, la deuxième loi de Newton :

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (4.2)$$

où F_i est la force exercée sur la particule i , de masse m_i , et de position r_i . F_i est directement tirée du gradient de l'énergie potentielle E_p suivant :

$$F_i = - \frac{dE_p}{dr_i} \quad (4.3)$$

Comme les forces sont nécessaires à l'utilisation de la Dynamique Moléculaire, dériver l'énergie potentielle du système permet de les calculer d'après (4.3). Numériquement, en développant en série de Taylor $r_i(t)$, on résout les équations du mouvement (4.2) en utilisant un algorithme de Verlet [4], ou de *velocity* Verlet pour déterminer avec davantage de précision les vitesses [5].

La dynamique moléculaire fournit les trajectoires des atomes composant le système. On peut ainsi suivre l'évolution temporelle du système et calculer des grandeurs moyennes sur les différentes configurations obtenues. Elles permettent de remonter à des grandeurs physiques caractéristiques, comme la pression ou le volume d'équilibre, les coefficients de diffusion, ...

Cependant, pour une température T donnée, la Dynamique Moléculaire ne permet d'accéder que partiellement à l'espace des phases autour de la configuration initiale. En effet, seules des barrières d'énergie pas trop importantes devant $k_B T$ sont franchissables (où k_B est la constante de Boltzmann). Cette exploration partielle de l'espace des phases peut parfois s'avérer insuffisante. La Dynamique Moléculaire permet de couvrir des gammes de temps de l'ordre de quelques nanosecondes, car le pas de temps doit être de l'ordre de grandeur des vibrations du réseau, c'est-à-dire de 10^{-15} s. Dans le cas qui est le notre, d'exploration de diagramme de phase qui comporte changement de phases et potentiellement apparition de phases encore non-identifiées, le caractère local de la Dynamique Moléculaire joue en sa défaveur tout comme les échelles de temps envisageables, bien inférieures à celles d'un changement de phases. Par conséquent, une méthode thermostatistique globale de type Monte-Carlo est plus indiquée pour résoudre ces problèmes.

Les méthodes de type Monte-Carlo sont très utilisées dans des domaines variés de la physique [6; 7], mais aussi en finance [8], en gestion de trafic [9], ... Elles reposent sur des méthodes de mécanique statistique et permettent d'évaluer certaines grandeurs physiques en effectuant une série de tirages aléatoires. Pour évaluer une grandeur, on calcule sa moyenne sur un nombre N_S de systèmes identiques qui constituent un ensemble. Cet ensemble répond à des contraintes extérieures qui lui sont imposées, telles le volume V , le nombre de particules N , le potentiel chimique μ , la température T . Le choix de ces contraintes donne les différents ensembles souvent utilisés en thermodynamique : ensemble canonique (NVT), grand-canonique (μ VT) entre autres. Si l'on se place dans l'ensemble canonique, la probabilité que ce système se trouve dans un micro-état i d'énergie E_i ne dépend que de E_i . Elle est donnée par :

$$p_i(N, V, T) = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z(N, V, T)} \quad (4.4)$$

où $Z(N, V, T)$, la fonction de partition canonique du système considéré, est définie par :

$$Z(N, V, T) = \sum_{j=1}^{N_S} e^{-E_j/k_B T} \quad (4.5)$$

La valeur moyenne d'une grandeur se calcule sur l'ensemble des configurations possibles. Par définition, la valeur moyenne de l'énergie est donnée, pour un système classique dans l'ensemble canonique, par :

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z(N, V, T)} E_i \quad (4.6)$$

C'est ce type de moyenne qu'on cherche à calculer en utilisant la méthode Monte-Carlo. Pour un système donné, le nombre important d'états microscopiques accessibles rend impossible le calcul direct de cette moyenne, sachant que les configurations explorées sont choisies aléatoirement. La force des approches Monte-Carlo est de pouvoir réduire fortement le nombre de configurations de l'espace des phases à échantillonner pour converger vers une valeur moyenne. C'est possible grâce au facteur de Boltzmann qui rend le poids statistique d'un grand nombre d'entre elles négligeable. Par conséquent, un échantillonnage purement aléatoire inclurait des états de faibles poids statistiques dans les configurations testées. Pour accélérer la convergence vers un résultat convenable, on est tenté de biaiser l'échantillonnage de l'espace des phases, en ne considérant que les portions de l'espace des phases dont les probabilités d'apparition sont les plus élevées. De plus, pour pouvoir accéder à cette grandeur, il faut calculer la fonction de partition, ce qu'on ne sait pas faire. La solution est de générer une chaîne de configurations, dite de Markov, qui débute par une configuration initiale aléatoire et qui repose sur le principe d'une marche aléatoire. Chaque 'pas' de cette marche aléatoire permet de tester une nouvelle configuration en introduisant un événement. Cet événement est choisi en cohérence avec le mécanisme qu'on souhaite modéliser. Si on prend le cas d'une relaxation, on choisira comme événement un déplacement atomique. Il n'y a pas de corrélation entre les différents pas, chacun ne dépendant que du pas qui le précède. En pratique, dans ce travail, une telle chaîne est générée par un algorithme de Metropolis [10]. Il se présente de la manière suivante.

Soit E_i l'énergie d'une configuration initiale, E_j l'énergie de la configuration testée et p_{ij} la probabilité de passer de l'état i à l'état j .

- Si E_j est inférieure ou égale à E_i , la nouvelle configuration est toujours acceptée : $p_{ij} = 1$.
- Si E_j est supérieure à E_i , la probabilité de passage de i à j est $p_{ij} = e^{-\frac{E_j - E_i}{k_B T}}$. On tire alors un nombre aléatoire η compris entre 0 et 1, et l'état j est accepté si $\eta \leq p_{ij}$. En utilisant la probabilité p_{ij} , on s'affranchit du besoin de connaître la fonction de partition $Z(N, V, T)$: on n'utilise pas directement les p_i et p_j (4.4) des deux états i et j mais leur rapport.

Plus le nombre de configurations générées est important, plus la valeur moyenne sera proche de la valeur réelle. Pour une distribution de N_C configurations, chacune de probabilité p_i (4.4), la valeur moyenne de l'énergie devient :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_C} \sum_i E_i \quad (4.7)$$

La qualité de l'échantillonnage de l'espace des phases est déterminée par l'écart entre les événements choisis dans cet espace.

D'autres algorithmes d'échantillonnage existent, avec des biais qui introduisent des facteurs de pondération sur les micro-états, pondérations qui doivent ensuite être renormalisées pour retrouver des résultats correspondant au système initial, non biaisé. L'erreur produite par cette procédure dépend grandement de la similitude entre les distributions pondérées et non-pondérées de la grandeur étudiée. Typiquement, si la valeur moyenne non-pondérée de la grandeur est rarement échantillonnée dans l'ensemble pondéré, sa statistique de passage de l'ensemble pondéré à non-pondéré sera mauvaise. Parmi ces techniques d'échantillonnage biaisé, on peut notamment penser à l'approche 'Force-Biased' Monte-Carlo [11] qui favorise les déplacements dans la direction des forces.

Ainsi, quelle que soit la technique d'échantillonnage choisie, seules les zones de l'espace des phases les plus intéressantes sont explorées en Monte-Carlo, sans limitation sur les barrières pouvant séparer deux configurations. La condition est que celles-ci ne soient pas trop éloignées l'une de l'autre dans l'espace des phases. C'est donc l'outil de thermostatistique le plus global dont on dispose, et par là même le plus indiqué pour une exploration de diagramme de phase. En revanche, toute notion d'évolution 'temporelle' d'un processus disparaît : on ne peut pas suivre temporellement un mécanisme choisi. Même si ce n'est pas une limitation dans le cas présent, l'évolution temporelle est parfois un paramètre clé du phénomène étudié, par exemple quand on souhaite connaître les cinétiques des mécanismes en jeu dans ce phénomène.

C'est dans cette perspective qu'ont été développées les approches Monte-Carlo cinétique (Kinetic Monte Carlo, KMC) basées sur un algorithme de type 'N-fold way algorithm' ou 'temps de résidence' [12]. Le KMC permet la résolution d'équations cinétiques pour reproduire des processus dynamiques de relaxation hors équilibre, avec un temps KMC qui peut être relié au temps expérimental. Il se base sur les événements 'réels', c'est-à-dire des événements qui font 'avancer' le système d'une configuration à une autre. Ils sont caractérisés par leur énergie d'activation. La probabilité d'une transition est obtenue par le rapport entre la vitesse du processus associé à cette transition et la somme des vitesses des processus de toutes les transitions possibles de la configuration. C'est un algorithme particulièrement bien adapté pour décrire l'évolution d'un système, notamment les phénomènes de croissance hors équilibre, d'irradiation ou de vieillissement des matériaux, et ce à l'échelle atomique ou à l'échelle d'objets plus complexes

comme des dislocations. Cette approche est limitée par la possibilité ou non de dresser une liste exhaustive de l'ensemble des événements possibles et de leurs caractéristiques énergétiques.

4.2 Approches pour le calcul de l'énergie interne

Quel que soit l'outil de thermostatistique choisi, il faut calculer l'énergie interne d'un nombre important de configurations du système étudié. Trouver un compromis entre temps de calcul et précision de la détermination de l'énergie interne est crucial. Autrement dit, selon le problème considéré, on ajuste le degré de précision du calcul de l'énergie interne.

La résolution explicite de l'équation de Schrödinger permet un calcul de l'énergie interne issu de la connaissance de la structure électronique du système, à laquelle on n'a aucun accès sinon. En mécanique quantique, l'énergie interne du système est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$E|\phi\rangle = H|\phi\rangle \quad (4.8)$$

où $|\phi\rangle$ est l'état du système caractérisé par la fonction d'onde ϕ , E l'énergie interne et H l'hamiltonien total du système. Cet hamiltonien peut être décomposé en cinq termes :

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \\ &= T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \end{aligned} \quad (4.9)$$

T_e est le terme d'énergie cinétique électronique, T_n le terme d'énergie cinétique nucléaire, V_{ee} le terme d'interaction électron-électron, V_{nn} le terme d'interaction noyau-noyau et V_{en} le terme d'interaction électron-noyau. Ces trois derniers termes sont de forme coulombienne.

L'équation (4.8) ne peut être résolue que pour des systèmes à deux particules. Les méthodes de structure électronique permettent de résoudre cette équation pour un système à N particules, grâce à des approximations (pour la DFT et les Liaisons Fortes) et à des paramètres (introduits en Liaisons Fortes, et dans une moindre mesure en DFT pour les systèmes fortement corrélés, : DFT+U [13]).

La première approximation, commune à toutes les méthodes de calcul de l'énergie interne, est celle de Born-Oppenheimer, ou approximation adiabatique. Elle consiste à découpler les mouvements des noyaux de ceux des électrons, ce qui est justifié par la différence entre la masse des électrons ($m_e = 0.5$ MeV) et celle des noyaux ($m_{protons} = 938$ MeV) et donc entre leurs vitesses. Si on s'intéresse au mouvement des électrons, on peut résoudre le problème dans un système où les positions des noyaux sont fixées. Au contraire, si on s'intéresse au mouvement des noyaux, le problème est résolu en considérant que ces derniers évoluent dans un champ électronique moyen. Formellement, cette approximation revient à décomposer la fonction d'onde totale $|\phi\rangle$ en un produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire $|\phi_e\rangle \otimes |\phi_n\rangle$.

Les approximations suivantes portent sur la description de l'énergie potentielle d'interaction qui assure la cohésion du solide. Si on considère les noyaux fixés, l'énergie

potentielle s'écrit :

$$E_p = T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (4.10)$$

On distingue alors trois familles de méthodes. La première famille regroupe les approches *ab initio*, de type Hartree-Fock ou DFT. Elles permettent une résolution sans paramètre mais approximée de l'équation de Schrödinger pour un système à N -corps. A l'opposé, les potentiels semi-empiriques, se basent sur une description classique du système : le noyau et son cortège électronique ne forment qu'une particule. Ces potentiels décrivent des interactions entre particules classiques et reposent sur des formulations analytiques - la voie la plus rapide mais qui n'assure pas toujours la transférabilité du modèle. C'est la stratégie la plus souvent adoptée. La voie intermédiaire est celle des méthodes de structure électronique paramétrées comme les Liaisons Fortes.

Dans ce travail, la DFT a servi de référence à nos calculs de Liaisons Fortes. Ainsi, le paragraphe 5 propose une description de ces deux méthodes de structure électronique.

Cependant, nombre de problèmes ne nécessitent pas une connaissance détaillée de la structure électronique mais requièrent de manipuler de grandes quantités d'atomes, de l'ordre de plusieurs milliers, voire de millions. Dans ces cas-là, les potentiels semi-empiriques sont la façon indiquée de calculer l'énergie interne des systèmes considérés. Dans les solides, il existe quatre grands types de liaisons : les liaisons de Van der Waals, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes et les liaisons métalliques. Le choix d'un potentiel semi-empirique dépendra logiquement du type de liaisons à traiter. Les liaisons mises en jeu dictent le nombre de corps à prendre en compte : deux (interactions de paires), trois (interactions de triplets prenant en compte les effets angulaires)... N corps.

Des potentiels interatomiques adaptés à chaque type de liaison existent et sont paramétrés par ajustement sur des données expérimentales ou issues de calculs de structure électronique. Ainsi, des potentiels de paires de type Lennard-Jones peuvent être utilisés pour décrire des liaisons Van der Waals, ou de type Born-Mayer-Huggins pour les liaisons ioniques [14]. Les liaisons covalentes ont une dépendance angulaire, qui peut être prise en compte par des potentiels de type Stillinger-Weber [15], Tersoff [16].

Dans notre cas, on cherche à modéliser des liaisons métalliques (Zr pur) ou des liaisons métal-covalent (Zr-H). Or, il est bien connu que la cohésion de ces systèmes ne peut être décrite correctement par l'utilisation de potentiels de paires, mais qu'elle nécessite l'utilisation de potentiels à N -corps. Ces potentiels se décomposent pour la plupart en deux termes : un terme attractif modélisant la liaison chimique (qui lui confère le caractère à N -corps) et un terme répulsif de paires. Le caractère à N -corps se traduit par le fait que l'interaction entre deux atomes dépend non seulement de la distance entre ces deux atomes mais aussi des distances entre ces deux atomes et leurs atomes voisins respectifs. Le choix du nombre de voisins ainsi pris en compte sera déterminé par un rayon de coupure. De nombreux potentiels à N -corps ont été développés pour les métaux de transition, parmi lesquels on retrouve le plus souvent les potentiels dits EAM et SMA, développés ci-après.

Les potentiels EAM (Embedded-Atom Method, ou Méthode de l'Atome Entouré) ont été introduits par Daw et Baskes pour étudier la fragilisation des métaux induite par l'hydrogène [17] puis les défauts dans les métaux [18]. Avec cette méthode, l'énergie

potentielle d'un atome du système modélisé s'écrit alors :

$$E_i^{EAM} = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - F \left(\sum_{j \neq i} \rho_i(r_{ij}) \right) \quad (4.11)$$

Le premier terme correspond à la partie répulsive, décrite comme un terme de paire. Le second terme, la partie attractive, se base sur une fonction 'd'environnement' F . Cette fonction dépend de la densité électronique ρ_i vue par un atome hôte qui remplacerait l'atome i mais sans la contribution de cet atome i . Pour s'adapter aux métaux étudiés et pour obtenir des résultats plus proches de l'expérience, de nombreuses versions remaniées de ce potentiel existent, parmi lesquelles les potentiels MEAM de Baskes (Modified-EAM, [19]) et les potentiels AMEAM de Zhang *et al.* (Analytic Modified-EAM, [20]).

Les potentiels basés sur l'approximation des liaisons fortes au second moment (SMA) sont aussi adaptés à l'étude des métaux de transition. Finnis et Sinclair ont développé un potentiel, nommé FS [21]. Dans la lignée des travaux de Friedel et Ducastelle [22; 23], un autre potentiel, SMA, a été développé par Rosato, Guillopé et Legrand dans la même approximation [24]. En SMA, l'énergie potentielle d'un atome du système s'écrit :

$$E_i^{SMA} = A \sum_{j \neq i} e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)}} \quad (4.12)$$

où r_0 est la distance interatomique d'équilibre et A , ξ , p et q sont les quatre paramètres ajustables du modèle. Le premier terme, répulsif, est décrit par une interaction de paire de type Born-Mayer [23]. Le second est attractif et correspond à l'énergie de bande calculée en liaisons fortes au second moment en ne considérant que les bandes d du métal de transition.

Les potentiels EAM (4.11) et SMA (4.12) ont une allure similaire, avec un terme répulsif et un terme électronique dont l'expression analytique est souvent proche. En EAM et contrairement au SMA, la forme du terme répulsif n'est pas fixée. De même, la fonction d'environnement est flexible. Les potentiels EAM sont ainsi plus souples, et peuvent contenir plus de paramètres que leurs équivalents SMA. Ils gagnent ainsi en précision pour le système sur lequel ils sont ajustés et perdent simultanément en transférabilité par rapport au SMA.

Même si l'énergie de cohésion ne peut se ramener à une somme de termes de paires, on peut signaler que, dans le cas de systèmes binaires, la petite partie de cette énergie qui dépend de la configuration chimique peut elle être décrite en perturbation sous la forme d'interaction de paires. On peut ainsi écrire un Hamiltonien d'Ising permettant d'analyser les phénomènes d'ordre et de désordre dans les alliages [25], ou de ségrégation près de défauts [26], sur un réseau rigide, ce qui ouvre le champ à des études Monte Carlo très peu coûteuses [27]. De plus, le calcul de telles interactions dans un système contraint devrait permettre d'effectuer à peu de frais des simulations MC sur réseau rigide prenant en compte de façon effective les effets de contraintes et de relaxations atomiques.

5 Structure électronique

5.1 Une méthode ‘ab initio’ : la DFT

Malgré l’hypothèse adiabatique, on ne peut toujours pas résoudre l’équation de Schrödinger (4.8) pour un système d’électrons évoluant autour de noyaux fixes. En effet, les électrons interagissent entre eux et le problème à résoudre reste un problème à N corps, insoluble, qu’il faut encore simplifier. La théorie de la fonctionnelle de la densité, plus connue sous le nom de DFT (Density Functional Theory), permet de résoudre approximativement ce problème. Le système d’électrons est traité comme s’il était composé d’électrons isolés plongés dans un champ moyen généré par les autres électrons. Cette méthode est très largement utilisée pour effectuer des calculs de structure électronique. Prenons comme point de départ un hamiltonien de la forme :

$$H = T_e + \underbrace{\sum_i V_{ext}(r_i)}_{=V_{en}} + V_{ee} \quad (5.1)$$

qui correspond à (4.10), en fixant la contribution constante des noyaux V_{nn} à zéro et en considérant l’interaction noyaux-électrons V_{en} comme un potentiel extérieur. Le premier théorème d’Hohenberg et Kohn [28] pose que le potentiel extérieur est déterminé de façon univoque par la densité électronique. Cela revient à dire que pour une densité électronique $\rho(r)$ donnée, il existe un potentiel unique $V_{ext}(r)$ tel que $\rho(r)$ est la densité de l’état fondamental. Rappelons qu’on cherche à calculer l’énergie du système, ce qui est possible si on connaît $V_{ext}(r)$: $\rho(r)$ rend ce calcul possible également (grâce à ce premier théorème).

Posons $V_{ext}(r)$, le potentiel extérieur associé à $\rho(r)$ la densité électronique à l’état fondamental, et ψ la fonction d’onde multiélectronique correspondant à cet état fondamental. L’énergie du système peut alors s’écrire sous la forme d’une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (5.2)$$

Le deuxième théorème d’Hohenberg et Kohn pose alors que la densité ρ_0 , qui est la densité de l’état fondamental de $V_{ext}(r)$, minimise la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ défini en (5.2). D’après le théorème de Kohn et Sham [29], on peut considérer un système fictif S de particules qui n’interagissent pas entre elles, ayant la même densité que le système réel (d’électrons interagissant) et dont la fonction d’onde fictive $\psi_S(r_1, \dots, r_N)$ peut s’écrire, sans approximation, sous la forme d’un déterminant de Slater de fonctions d’onde monoélectroniques φ_i . On a alors :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(r)V_S(r)d^3r \quad (5.3)$$

Le terme cinétique fictif $T_S[\rho]$ est différent de $T[\rho]$ mais calculable puisque les particules de ce système n’interagissent pas. De retour au système réel, en posant E_H comme étant

l'énergie de Hartree⁵, on a :

$$E[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r + T_S[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{T_e[\rho] - T_S[\rho] + E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]}_{=E_{xc}[\rho]} \quad (5.4)$$

où $E_{ee} = \int \rho(r) V_{ee}(r) d^3r$. Le terme d'échange corrélation $E_{xc}[\rho]$ contient la partie de la corrélation qui manque dans l'énergie cinétique $T_S[\rho]$, toute l'énergie d'échange et la partie de la corrélation qui manque dans le terme d'Hartree. Ces contributions ne sont pas additives, elles sont interdépendantes.

Posons $V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$, le potentiel d'échange-corrélation qui contient toute la complexité de la physique. On peut alors, en supposant $E_{xc}[\rho]$ connue, résoudre les équations de Schrödinger pour tous les électrons du système fictif S (non-interagissant) :

$$\underbrace{[T_S + V_{ext} + V_H + V_{xc}]}_{=H_{KS}} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (5.5)$$

où les φ_i sont les fonctions d'onde monoélectroniques de Kohn-Sham. On peut ainsi minimiser l'énergie du système, dont on tire la densité électronique correspondante. La DFT utilise un cycle auto-cohérent pour déterminer itérativement la densité électronique du système :

1. Initialisation : densité ρ_0 et fonctions d'onde initiales (hypothèse)
2. Début du cycle d'auto-cohérence (itération i) : calcul du potentiel effectif avec la densité d'entrée du pas $i - 1$, ρ_{i-1}
3. Résolution des équations de Kohn-Sham (5.5)
4. Calcul de la densité électronique correspondante ρ_i
5. Mélange des densités (mixing) ρ_i et ρ_{i-1}
6. Test de la convergence de la densité :
 - si la convergence n'est pas atteinte, retour à l'étape 2 avec la densité calculée au cours du cycle comme valeur initiale
 - si la convergence est atteinte, passage à l'étape 7
7. Calcul des valeurs de sortie : énergie, structure électronique, ...

Le cycle d'auto-cohérence permet de déterminer les ϵ_i du système fictif (5.5), dont la somme ne correspond pas à l'énergie totale du système réel. Il faut y apporter des corrections non-triviales, qui donnent à l'énergie du système réel l'allure suivante :

$$E = \sum_i \epsilon_i - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{V_H(r)}{2} \right) d^3r \quad (5.6)$$

A partir de (5.4), on a considéré l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ comme étant connue. Ce n'est pas le cas et différentes approximations existent pour calculer ce terme. Elles ne permettent pas toujours de compenser complètement la 'self-interaction' de Hartree. Les deux approximations les plus fréquemment utilisées en matière condensée sont la LDA (Localized Density Approximation) et la GGA (Generalized Gradient Approximation).

5. avec $E_H = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$ et où le potentiel de Hartree correspondant s'écrit : $V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'$. Il exprime l'interaction coulombienne classique entre deux charges électroniques.

La LDA suppose que la densité électronique est homogène localement, ce qui équivaut à une variation très lente dans l’espace de la densité électronique. L’énergie d’échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est remplacée par celle d’un gaz homogène d’électrons de même densité ρ . Cette approximation a tendance à sous-estimer le paramètre de maille d’équilibre, l’énergie de cohésion, ...

La GGA permet de prendre en compte des variations dans la densité électronique, en introduisant un gradient de la densité électronique $\nabla\rho$ dans l’énergie d’échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ (en LDA, seule la densité y apparaît). Le paramètre de maille d’équilibre est alors surestimé, mais les résultats sont généralement plus proches des valeurs expérimentales, comme par exemple pour l’énergie de cohésion.

Le code utilisé pour les calculs DFT présentés dans ce travail est **Wien2k** [30]. C’est un code de type *Full-Potential LAPW* (Linear Augmented Plane Waves). La méthode LAPW est une procédure pour résoudre les équations de Kohn-Sham en introduisant une base adaptée au problème.

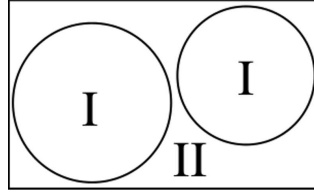


FIGURE 7 – Schéma du partage de la cellule unité en sphères atomiques (I) et en une région interstitielle (II).

Cette adaptation est obtenue en divisant la cellule unité en (cf. figure 7) :

- sphères centrées sur les sites atomiques, qui ne se recouvrent pas (zone I) ;
- et une région interstitielle (zone II).

Dans les deux types de région, des bases différentes sont utilisées. Dans les sphères atomiques, la base est une combinaison linéaire de produits de fonction radiales (V_{LM}) et d’harmoniques sphériques (Y_{LM}). Dans la région interstitielle est utilisée une expansion en ondes planes. Il faut veiller à ce que cette description ne comporte pas de discontinuités à l’interface entre ces deux régions.

De façon générale, on peut alors étendre le potentiel (et la densité de charge de manière analogue) de la façon suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (5.7)$$

Ainsi, aucune approximation sur la forme du potentiel n’est faite : c’est ce qu’on appelle une méthode *Full Potential*, à la différence des méthodes de pseudo-potentiels. Les pseudo-potentiels permettent de réduire les temps de calculs en traitant séparément les contributions des couches électroniques de cœur, très localisées et inertes chimiquement, et celles des couches de valence. Pour que cette méthode soit valable, il faut veiller à l’orthogonalisation entre les fonctions d’onde des couches de valence et celles des couches de cœur de l’atome.

5.2 Une méthode paramétrée : les liaisons fortes

Les méthodes paramétrées de structure électronique permettent une résolution approchée de l'équation de Schrödinger (4.8) grâce à l'introduction d'un nombre restreint de paramètres. On se focalisera ici sur les liaisons fortes (ou Tight-Binding, TB). Cette méthode a l'avantage d'être moins coûteuse en temps de calcul que la DFT tout en permettant une bonne connaissance de la structure électronique, impossible à obtenir si on utilise des potentiels semi-empiriques.

En liaisons fortes, seuls les électrons de valence sont pris en compte. Dans cette approximation, les fonctions d'ondes atomiques sont décrites comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (approximation LCAO⁶) centrées sur chaque site atomique. Pour que cette approximation soit valable, il faut des fonctions d'ondes atomiques peu perturbées. C'est le cas si les électrons sont relativement localisés autour des noyaux, c'est-à-dire si le recouvrement entre nuages électroniques reste faible.

Repartons des quatre termes qui constituent l'hamiltonien total du système (4.10) une fois l'approximation adiabatique faite. On peut alors fixer l'interaction noyau-noyau, constante, à zéro ($V_{nn} = 0$). Contrairement à la DFT, les liaisons fortes ne permettent pas une description explicite des interactions électrons-électrons : $V_{ee} = 0$ (les fonctions d'ondes électroniques sont par conséquent monoélectroniques) et leur prise en compte est effective. En revanche, les liaisons fortes fournissent une description du terme cinétique électronique T_e et des interactions entre les électrons de valence et les noyaux (et les électrons de cœur) $V_{en} = V_{ext}$. Ces dernières sont d'ailleurs fortes puisque les électrons sont supposés localisés autour de leurs noyaux respectifs, d'où le nom de l'approximation.

La présentation qui est ici faite des liaisons fortes part du cas simple d'une bande non-dégénérée, souvent considérée comme une bande s . Après un rappel de l'hamiltonien de liaisons fortes, est présenté le cheminement qui permet de reconstruire la structure de bande, puis la densité d'états à partir de cet hamiltonien. Ce cheminement est ensuite généralisé au cas *spd*.

5.2.1 De l'approximation des liaisons fortes à la structure de bande et à la densité d'états en bande non-dégénérée

• Hamiltonien de liaisons fortes

L'objectif d'une méthode de structure électronique est de fournir une résolution approchée de l'équation de Schrödinger (4.8). Dans le cas du TB, le problème se ramène donc à chercher les valeurs propres E_k de H , associées aux fonctions propres monoélectroniques $|\psi_k\rangle$:

$$H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle \quad (5.8)$$

Dans l'approximation LCAO, les états monoélectroniques peuvent s'écrire sous la forme de combinaisons linéaires des états atomiques $|\phi_j\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi_k\rangle &= \sum_i c_i^k |\phi_i\rangle \\ \psi_k(\vec{r}) &= \sum_i c_i^k \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_i c_i^k \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.9)$$

6. Linear Combination of Atomic Orbitals.

où i représente les différents noeuds du réseau positionnés en R_i , k le vecteur d'onde considéré, $\vec{r}$ la position de l'électron, c_i^k les coefficients de la combinaison linéaire et où on a voulu rappeler les correspondances entre les différentes notations utilisées.

Dans le cas où les nuages électroniques se recouvrent peu, au voisinage du noyau situé en $\vec{R}_i$, la fonction d'onde peut être considérée comme une orbitale atomique de sorte que ces dernières constituent une base appropriée. On supposera dans ce qui suit que le recouvrement entre orbitales atomiques est nul, c'est-à-dire que le recouvrement entre nuages électroniques est négligeable, et donc que cette base des orbitales atomiques est orthonormée : $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ et $\sum_i (c_i^k)^* c_i^k = 1$.

Si on exprime le potentiel de réseau $U(\vec{r})$ (correspondant au terme V_{en} dans l'équation 4.9) comme la somme des potentiels atomiques u_n centrés sur tous les sites atomiques R_n du réseau :

$$U(\vec{r}) = \sum_n u(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n u_n(\vec{r}) \quad (5.10)$$

l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$H = T_e + \sum_n u_n \quad (5.11)$$

L'équation (5.8) se développe de la façon suivante :

$$\sum_i c_i^k (T_e + \sum_n u_n) |\phi_i\rangle = \sum_i c_i^k (T_e + u_i) |\phi_i\rangle + \sum_i c_i^k \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle = E_k \sum_i c_i^k |\phi_i\rangle \quad (5.12)$$

que l'on peut réécrire :

$$\sum_i c_i^k (\epsilon_0 - E_k) |\phi_i\rangle + \sum_i c_i^k \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle = 0 \quad (5.13)$$

où ϵ_0 correspond à l'énergie de l'atome isolé qui vérifie l'équation $(T + u_i) |\phi_i\rangle = \epsilon_0 |\phi_i\rangle$. En projetant sur l'orbitale $|\phi_j\rangle$ (ce qui revient formellement à multiplier à gauche par $\langle \phi_j |$), on obtient :

$$\sum_i c_i^k (\epsilon_0 - E_k) \langle \phi_j | \phi_i \rangle + \sum_i c_i^k \langle \phi_j | \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle = 0 \quad (5.14)$$

On pose :

$$\begin{aligned} \beta_{ij} &= \langle \phi_j | \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle \text{ pour } i \neq j \\ \alpha_i &= \langle \phi_i | \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle \text{ pour } i = j \end{aligned} \quad (5.15)$$

Comme le potentiel est attractif, $\alpha, \beta \leq 0$. Dans le cas d'un réseau parfait :

- α_i est indépendant de i , i.e. $\alpha = \langle \phi_i | \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle = \langle \phi_i | U(\vec{r}) - u_i |\phi_i\rangle$ a la même valeur en tout point i du réseau. Ce terme est appelé intégrale de dérive et correspond au décalage de niveau atomique lié au passage de l'atome isolé (d'énergie ϵ_0) à un solide ;
- β_{ij} est composé d'intégrales à 2 ($\langle \phi_j | u_j | \phi_i \rangle$) et à 3 centres ($\langle \phi_k | u_j | \phi_i \rangle$). Ces dernières sont négligées car chaque facteur n'est important qu'au voisinage du noeud auquel il se rapporte, i.e. $\beta_{ij} = \langle \phi_j | u_j | \phi_i \rangle$ où $i \neq j$. Les intégrales à deux centres sont appelées intégrales de saut puisqu'elles quantifient la délocalisation électronique d'un site à l'autre. Elles ne dépendent que de $\vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Il convient de noter ici que tous les sites i sont supposés équivalents, ce qui correspond au solide parfait monoatomique infini. Dans ce cadre, on néglige souvent les intégrales de dérive α et l'énergie est ramenée à ϵ_0 quel que soit le site i considéré (ici, la composante α est conservée). Dans un système inhomogène, que ce soit géométriquement (surface, défaut, ...) ou chimiquement (alliage, impureté, ...), tous les sites ne sont pas équivalents. Avec l'hypothèse du réseau parfait monoatomique, on peut reformuler l'hamiltonien et ainsi l'exprimer en fonction des paramètres α et β . Tout d'abord, on utilise la relation de fermeture $\sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = 1$:

$$H = \sum_{i,j} |\phi_j\rangle\langle\phi_j| H |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \sum_{i,j} |\phi_j\rangle H_{ij} \langle\phi_i| \quad (5.16)$$

On se concentre sur le terme central en utilisant la forme de l'hamiltonien (5.11) :

$$H_{ij} = \langle\phi_j| T + u_i |\phi_i\rangle + \langle\phi_j| \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle \quad (5.17)$$

On a alors :

$$H_{ij} = \langle\phi_j| \epsilon_0 |\phi_i\rangle + \delta_{ij} \langle\phi_i| \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle + (1 - \delta_{ij}) \langle\phi_j| \sum_{n \neq i} u_n |\phi_i\rangle \quad (5.18)$$

En accord avec la définition (5.15), on obtient :

$$H_{ij} = (\epsilon_0 + \alpha) \delta_{ij} + \beta_{ij} (1 - \delta_{ij}) \quad (5.19)$$

et donc de façon complète :

$$H_{TB} = \sum_i |\phi_i\rangle (\epsilon_0 + \alpha) \langle\phi_i| + \sum_{i \neq j} |\phi_j\rangle \beta_{ij} \langle\phi_i| \quad (5.20)$$

Cette forme (5.20) correspond au hamiltonien de liaisons fortes en bande non-dégénérée.

• Structure de bandes

En reprenant (5.14) et (5.15), le système à résoudre est le suivant :

$$c_j^k (E_k - \epsilon_0 - \alpha) - \sum_{i \neq j} c_i^k \beta_{ij} = 0 \quad (5.21)$$

En multipliant par $(c_j^k)^*$ et en sommant sur j , on obtient :

$$\sum_j (c_j^k)^* c_j^k (E_k - \epsilon_0) - \sum_j (c_j^k)^* c_j^k \alpha - \sum_{j, i \neq j} (c_j^k)^* c_i^k \beta_{ij} = 0 \quad (5.22)$$

Sachant que $\sum_j (c_j^k)^* c_j^k = 1$, (5.22) est donc équivalent à :

$$E_k - \epsilon_0 - \alpha - \sum_{j, i \neq j} (c_j^k)^* c_i^k \beta_{ij} = 0 \quad (5.23)$$

Le système à résoudre devient :

$$E_k = \epsilon_0 + \alpha + \sum_{j, i \neq j} (c_j^k)^* c_i^k \beta_{ij} \quad (5.24)$$

Les fonctions de Bloch, de la forme $c_j^k = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_j}$, sont solutions du système (5.24) en (c_i^k, c_j^k) . On obtient finalement :

$$E_k = \epsilon_0 + \alpha + \sum_n \beta_n e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_n} \quad (5.25)$$

où $\alpha, \beta_n \leq 0$ et $\vec{d}_n = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ correspond à la distance entre atomes.

L'expression (5.25) permet de calculer l'énergie en tout point de la première zone de Brillouin. Cette donnée permet de reconstituer la structure de bande, qui est la représentation graphique des niveaux d'énergie accessibles en fonction du vecteur d'onde.

Un exemple d'application de la reconstruction de la structure de bande est donné pour une structure cubique à faces centrées (FCC). Dans cette configuration, en se limitant aux interactions entre premiers voisins, l'expression de l'énergie (5.25) devient :

$$E(k_x, k_y, k_z) = \epsilon_0 - |\alpha| - 4|\beta| \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \quad (5.26)$$

Dans le cas d'un réseau FCC, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué, avec un maximum de $\pm \frac{2\pi}{a}$ pour chaque composante. La troncation est la suivante :

$$|k_x| + |k_y| + |k_z| \leq \frac{3\pi}{a} \quad (5.27)$$

La géométrie de la première zone de Brillouin est donnée figure 8.

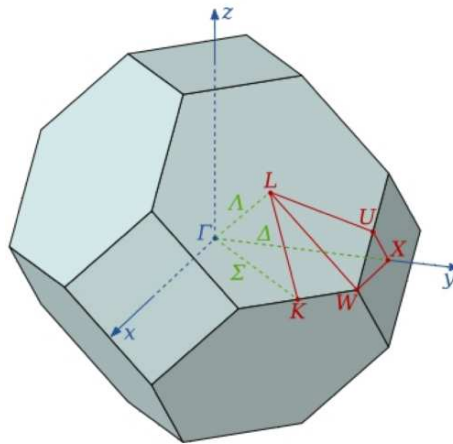


FIGURE 8 – Première zone de Brillouin du FCC.

L'évolution de l'énergie selon plusieurs directions de la première zone de Brillouin est représentée figure 9, avec comme référence d'énergie $\epsilon_0 - |\alpha| = 0$.

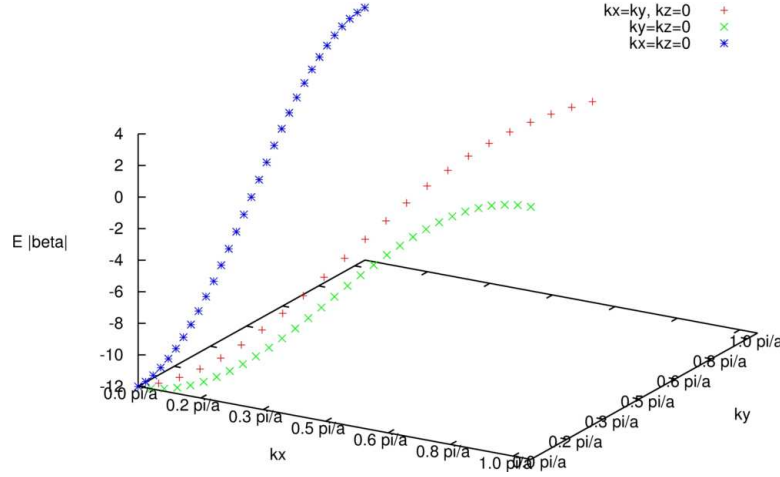


FIGURE 9 – Evolution de l'énergie dans différentes directions de l'espace réciproque pour $k_z = 0$ - CFC. Les k sont donnés en unité de $\frac{2\pi}{a}$, et les énergies en unité $|\beta|$.

Le maximum d'énergie est de $+4|\beta|$ pour les directions x et y (aux points X et W de la première zone de Brillouin) et de $\simeq +3.56|\beta|$ dans la direction $k_x = k_y$ (au point K). Le minimum est de $-12|\beta|$ au point Γ . La largeur de bande associée est donc de $16|\beta|$. Si l'on parcourt dans la première zone de Brillouin le chemin dont les points spéciaux sont décrits figure 8, qui correspond au chemin usuel des structures de bande en FCC, la structure de bande prend l'allure illustrée sur la figure 10.

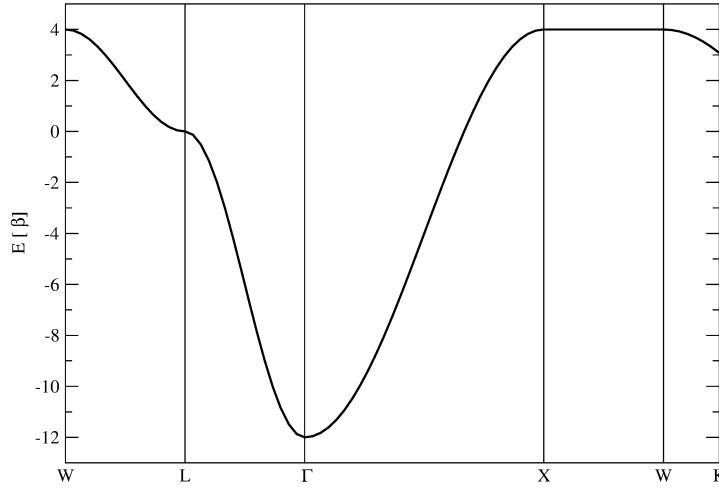


FIGURE 10 – Structure de bande s du FCC, avec l'énergie en unité de $|\beta|$.

Les points de maximum et de minimum observés à la figure 10 sont cohérents avec la formule analytique de l'énergie (5.26) et avec le tracé précédent de la figure 9. La bande plate qui apparaît entre $X(0, \frac{2\pi}{a}, 0)$ et $W(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0)$ suit également les prédictions.⁷

7. En effet, sur cette portion, $k_y = \frac{2\pi}{a}$ et $k_z = 0$. L'expression (5.26) devient donc :

$$E(k_x, k_y, k_z) = \epsilon_0 - |\alpha| - 4|\beta| - \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) - 1 = \epsilon_0 - |\alpha| + 4|\beta|$$

ce qui correspond bien à une bande plate.

• Densité d'états

Il existe deux façons d'obtenir la densité d'états. La première se base sur la diagonalisation complète de l'hamiltonien de liaisons fortes. Elle s'avère coûteuse en temps de calcul pour les systèmes complexes et requiert d'avoir un système périodique puisqu'elle fait appel aux fonctions de Bloch. La deuxième permet d'éviter ces limitations en se plaçant dans l'espace direct : il s'agit de la méthode de fraction continue. Ces deux options sont ici détaillées successivement.

Rappelons tout d'abord notre objectif, qui est de calculer l'énergie totale du système. L'énergie électronique du système, dite 'énergie de bande', notée E_b , est obtenue en distribuant tous les électrons disponibles sur l'ensemble des états de plus basse énergie. Ceci est formellement obtenu en intégrant la densité d'états (ou Density of States - DOS) $n(E)$ jusqu'au niveau de Fermi, E_F , qui correspond à l'énergie du dernier niveau occupé à 0 K :

$$E_b = \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \quad (5.28)$$

La densité d'états correspond au nombre d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$. Il est donc nécessaire de calculer cette DOS à la fois pour le calcul ultérieur de l'énergie de bande et pour la détermination essentielle du niveau de Fermi, qui caractérise électroniquement le système.

- Reconstruction de la densité d'états à partir de l'espace réciproque

Cette première méthode résulte directement de l'équation (5.29) qui définit la densité d'états entre les énergies E et $E + dE$:

$$n(E)dE = \frac{1}{N} \int_E^{E+dE} \sum_k \delta(E - E_k) \quad (5.29)$$

où N est le nombre total d'états. Elle consiste en une sommation sur l'ensemble des points k de la première zone de Brillouin des énergies E_k , obtenues comme précédemment par diagonalisation de l'hamiltonien.

- Calcul de la DOS dans l'espace direct : Méthode de la fraction continue

Si on reprend l'équation (5.29), la densité d'états peut s'exprimer simplement par :

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_n \delta(E - E_n) = \frac{1}{N} \text{Tr} \delta(E - H_{TB}) \quad (5.30)$$

On peut s'affranchir de la fonction de Dirac, difficile à utiliser, en posant :

$$\delta(x) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(-\frac{\text{Im}}{\pi} \frac{1}{x + i\eta} \right) \quad (5.31)$$

et en introduisant l'opérateur de Green défini par :

$$G(E) = \frac{1}{E \cdot Id - H_{TB}} \quad (5.32)$$

où Id est l'opérateur identité. On obtient comme expression de la densité d'états :

$$\begin{aligned} n(E) &= \frac{1}{N} \text{Tr} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(-\frac{\text{Im}}{\pi} G(E + i\eta) \right) \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_j \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(-\frac{\text{Im}}{\pi} \langle \phi_j | G(E + i\eta) | \phi_j \rangle \right) \end{aligned} \quad (5.33)$$

Il est alors aisé de projeter la densité d'états sur un site j . La densité d'états locale en ce site s'écrit :

$$n_j(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{\text{Im}}{\pi} G_{jj}(E + i\eta) \quad (5.34)$$

Cette fonction G_{jj} se calcule simplement dans une base où la matrice H est tridiagonale. Les éléments diagonaux sont notés a_n et les éléments non-diagonaux b_n . L'allure de cette matrice est alors :

$$H = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & 0 & . & . & . \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & . & . \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{bmatrix} \quad (5.35)$$

En utilisant (5.35), la fonction de Green au site j s'écrit alors sous forme de fraction continue :

$$G_{jj} = \langle j | (z - H)^{-1} | j \rangle = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{\dots}}} \quad (5.36)$$

Le nombre d'étages de cette fraction continue (5.36) est relié à la précision du calcul de celle-ci. Il reste à arrêter la fraction continue (5.36), qui est pour l'instant infinie. On utilise pour cela le fait que les coefficients (en l'absence de gap ou bande interdite) convergent vers des valeurs asymptotiques a_∞ et b_∞ qui sont reliées aux haut et bas de bande comme suit [31] :

$$\begin{aligned} a_\infty &= \frac{E_{inf} + E_{sup}}{2} \\ b_\infty &= \frac{E_{sup} - E_{inf}}{4} \end{aligned} \quad (5.37)$$

La fraction peut s'arrêter en introduisant la fonction $\Gamma(z)$:

$$\Gamma(z) = \frac{z - a_\infty - \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4(b_\infty)^2}}{2(b_\infty)^2} \quad (5.38)$$

L'allure de la fraction continue terminée est la suivante :

$$G_{jj} = \frac{1}{z - a_1 - \frac{(b_1)^2}{z - a_2 - \frac{(b_2)^2}{\dots \frac{(b_\infty)^2}{z - a_\infty - (b_\infty)^2 \Gamma(z)}}}} \quad (5.39)$$

Cette fraction continue ainsi terminée (5.39) est introduite dans (5.34) pour calculer la DOS. Il sera donc possible de moduler la précision désirée sur le calcul de la DOS par le nombre de coefficients exacts calculés.

Reste à calculer ces coefficients. Pour ce faire, on utilise **l'algorithme de la récursion**, qui permet de générer une base dans laquelle la matrice hamiltonienne est tridiagonale et dont le premier élément est l'orbitale $|\phi_j\rangle$ [32]. La base $||n\rangle$ se construit comme suit :

$$\begin{cases} ||1\rangle &= |i\rangle, \text{ le premier vecteur de la nouvelle base} \\ ||2\rangle &= ||1\rangle - a_1^i ||1\rangle \\ ||3\rangle &= H||2\rangle - a_2^i ||2\rangle - (b_1^i)^2 ||1\rangle \\ &\dots \\ ||n\rangle &= H||n\rangle - a_n^i ||n\rangle - (b_{n-1}^i)^2 ||n-1\rangle \end{cases}$$

On normalise alors la base pour obtenir la base orthonormée $|n\rangle$ finalement utilisée :

$$|n\rangle = \frac{|n\rangle}{\sqrt{\langle n|n\rangle}} \quad (5.40)$$

On peut ici prendre le temps de rappeler les relations qui lient les coefficients de la fraction continue au formalisme des moments, et mettre en parallèle la précision de la fraction continue et le nombre de moments exacts alors connus.

- Le formalisme des moments

Le moment d'ordre p est défini par :

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E) dE \quad (5.41)$$

D'après (5.30), et en utilisant le fait que $E^n \text{Tr} \delta(E - H) = \text{Tr} H^n \delta(E - H)$ [33], on déduit l'expression suivante pour le moment d'ordre p :

$$\mu_p = \frac{1}{N} \text{Tr} H^p = \frac{1}{N} \sum_i \langle \phi_i | H^p | \phi_i \rangle \quad (5.42)$$

En utilisant p relations de fermeture, (5.42) devient :

$$\mu_p^i = \frac{1}{N} \sum_{i, i_1, \dots, i_{p-1}} \langle \phi_i | H | \phi_{i_1} \rangle \langle \phi_{i_1} | H | \phi_{i_2} \rangle \dots \langle \phi_{i_{p-1}} | H | \phi_i \rangle \quad (5.43)$$

On peut faire le lien entre la définition du moment d'ordre p (5.43) et les coefficients α_i et β_{ij} définis en (5.15) qui apparaissent dans l'hamiltonien de liaisons fortes (5.20). Ainsi d'après (5.43), le moment d'ordre p correspond à la somme de tous les chemins fermés de p 'sauts' partant d'un site i donné et y revenant soit par des sauts sur place (mettant en jeu ϵ_i), soit par des sauts entre voisins (mettant en jeu β_{ij}). Il est donc possible de calculer les moments successifs directement sur la structure cristalline (cf. figure 11). On peut alors approximer la DOS par une fonction ayant les mêmes premiers moments.

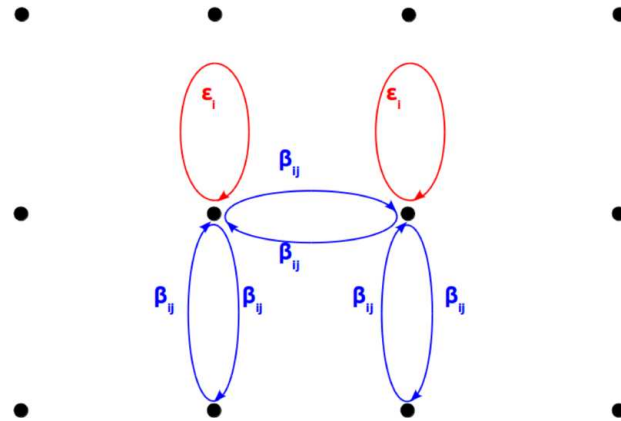


FIGURE 11 – Illustration du calcul des moments dans un cas simple à deux dimensions.

Les différents moments donnent des informations de plus en plus précises sur la forme de la densité d'états, comme illustré ici pour les premiers moments :

1. $\mu_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E)dE$ donne le nombre maximal d'états (et donc d'électrons) que la bande peut contenir ;
2. $\mu_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} En(E)dE$ donne le centre de gravité de la bande, qui en l'occurrence est l'énergie de l'atome isolé ;
3. $\mu_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} E^2n(E)dE$ est le carré de l'écart type et renseigne sur la largeur de bande effective ;
4. μ_3 renseigne sur l'asymétrie de la DOS via $\frac{\mu_3}{(\mu_2)^{\frac{3}{2}}}$.

Il existe une relation directe entre les moments et le nombre d'étages de la fraction continue (5.36), l'étage n correspondant à la prise en compte de tous les moments jusqu'à μ_{2n} . En effet, grâce à l'algorithme de la récursion et à l'invariance des opérateurs par changement de base, on peut passer de la représentation en 2 dimensions (Fig. 11) à une représentation sous forme de chaîne linéaire semi-infinie (Fig. 12) sur laquelle on peut projeter les coefficients a_i, b_i de la fraction continue.

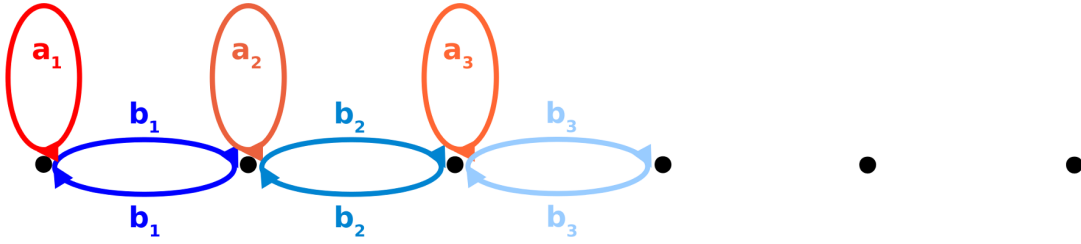


FIGURE 12 – Projection des coefficients de la fraction continue sur une chaîne linéaire semi-infinie.

En projetant sur la chaîne linéaire semi-infinie un calcul à n moments, c'est-à-dire en y représentant un chemin fermé de n 'sauts', on peut en tirer des relations entre les coefficients de récursion et les premiers moments de la densité d'états [34], dont les premières sont :

$$\begin{cases} a_1 &= \mu_1 \\ b_1^2 &= \mu_2 \\ a_2 &= \frac{\mu_3 - 2\mu_2\mu_1 + \mu_1^3}{\mu_2 - \mu_1^2} \\ \dots & \end{cases} \quad (5.44)$$

Enfin, on peut, toujours dans le cas d'une bande non-dégénérée, comparer l'allure des DOS obtenues par reconstruction dans l'espace réciproque et par récursion dans l'espace direct (Fig. 13). Pour un calcul de récursion suffisamment précis pour capturer la singularité de Van Hove [35] visible en haut de bande, l'accord entre les deux approches est très bon.

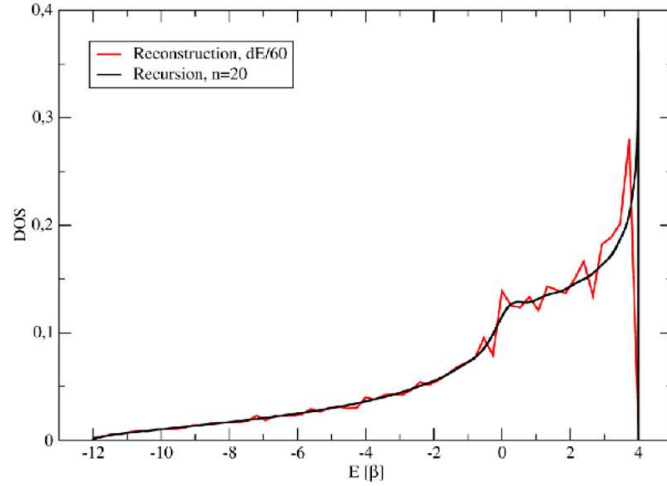


FIGURE 13 – Comparaison de la DOS reconstruite *via* l'espace réciproque à celle obtenue par la récursion avec 20 étages de fraction continue en FCC.

5.2.2 Généralisation de l'approche au cas *spd*

• Hamiltonien de liaisons fortes

A partir de l'hamiltonien de liaisons fortes du cas simple à une seule orbitale non dégénérée (5.20), on arrive au cas plus général où plusieurs orbitales sont prises en compte. L'état $|\phi_i\rangle$ est remplacé par $|\phi_i^\lambda\rangle$ où i correspond au site atomique et λ à l'orbitale considérée. L'hamiltonien de liaisons fortes prend alors la forme suivante :

$$H = \sum_{i,\lambda} |\phi_i^\lambda\rangle (\epsilon_0^\lambda + \alpha_{i\lambda}) \langle \phi_i^\lambda| + \sum_{i,j \neq i,\lambda,\mu} |\phi_i^\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle \phi_j^\mu| \quad (5.45)$$

en définissant de façon similaire à (5.15) les coefficients $\alpha_{i\lambda}$ et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ par :

$$\begin{aligned} \beta_{ij}^{\lambda\mu} &= \langle \phi_j^\mu | u_j | \phi_i^\lambda \rangle \\ \alpha_{i\lambda} &= \langle \phi_i^\lambda | \sum_{n \neq i} u_n | \phi_i^\lambda \rangle \text{ pour } i = j \end{aligned} \quad (5.46)$$

On considèrera par la suite que le niveau atomique d'un site i donné ne dépend que de l'orbitale λ considérée : $\epsilon_\lambda = \epsilon_0^\lambda + \alpha_{i\lambda}$. Pour le cas *spd*, on aura donc 3 paramètres : ϵ_s , ϵ_p et ϵ_d . En choisissant le système d'axes de telle sorte que deux voisins soient alignés dans la direction z , on peut réduire par symétrie le nombre de paramètres $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$. Ainsi, toutes les interactions entre orbitales qui apparaissent dans le cas *spd* sont décrites par dix paramètres. En reprenant la notation de Slater-Koster [36], on a les paramètres $ss\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$, $dd\sigma$, $dd\pi$ et $dd\delta$ pour les interactions entre orbitales de même type, et $sp\sigma$, $sd\sigma$, $pd\sigma$ et $pd\pi$ pour l'hybridation *spd*. Elles sont représentées figure 14.

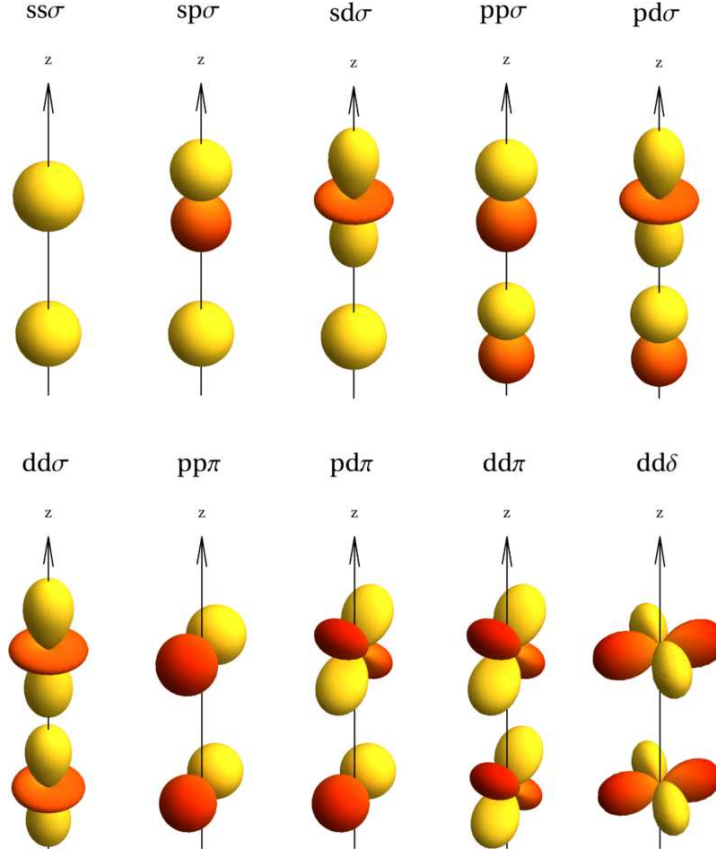


FIGURE 14 – Les dix intégrales de saut de Slater-Koster [37].

• Structure de bande

Ici encore, on part du cas simple pour aller vers le cas plus général. L'état $|\phi_i\rangle$ est remplacé par $|\phi_i^\lambda\rangle$ où i correspond toujours au site et λ à l'orbitale considérée. La fonction d'onde (5.9) devient alors :

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{i,\lambda} c_{i\lambda}^k \phi_i^\lambda(\vec{r}) \quad (5.47)$$

De même, en partant du système simple (5.21), on obtient le système d'équations suivant à résoudre :

$$c_{i\lambda}^k (E_k - \epsilon_0^\lambda - \alpha_{i\lambda}) - \sum_{i\lambda \neq j\mu} \beta_{ij}^{\lambda\mu} c_{j\mu}^k = 0 \quad (5.48)$$

En reprenant l'hypothèse du réseau parfait, on a donc $\epsilon_0^\lambda + \alpha_{i\lambda} = \epsilon_\lambda$ indépendant de i et $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ qui ne dépend que de $\vec{R}_j - \vec{R}_i$. La solution de (5.48) est de type :

$$c_{i\lambda}^k = c_\lambda e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \quad (5.49)$$

Le système (5.48) devient :

$$c_\lambda (E_k - \epsilon_\lambda) - \sum_{i \neq j} \beta^{\lambda\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{ij}} c_\mu^k = 0 \quad (5.50)$$

Ce système (5.50) n'a de solution non triviale que si :

$$\det |H - E \cdot \text{Id}| = 0 \quad (5.51)$$

avec :

$$(H - E \cdot \text{Id})_{\lambda\mu} = -(E - \epsilon_\lambda) \delta^{\lambda\mu} + \sum_n \beta^{\lambda\mu} e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_n} \quad (5.52)$$

où n correspond aux premiers voisins. La matrice $\beta^{\lambda\mu}$ correspond à une matrice de Slater, utilisée entre autres dans la récursion. Plutôt que de chercher les zéros d'un polynôme de degré 9, il est plus astucieux de réécrire explicitement l'équation aux valeurs propres :

$$M\Psi = E\Psi \quad (5.53)$$

dont les éléments de matrice sont :

$$M_{\lambda\mu} = \epsilon_\lambda \delta^{\lambda\mu} + \sum_n \beta^{\lambda\mu} e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}_n} \quad (5.54)$$

Dans le cas *spd* la résolution de l'équation (5.54) passe donc par la diagonalisation d'une matrice 9×9 et doit conduire à la détermination de 9 bandes différentes contre une seule dans le cas simple (5.25) présenté précédemment.

Il convient ici de souligner le caractère complexe de la matrice M dans (5.54). Contrairement à ce que l'intuition peut suggérer, les matrices de couplage ne sont pas toujours réelles. La partie imaginaire ne se compense pas malgré la symétrie cubique des premiers voisins qui pourrait faire penser à une annulation des quantités imaginaires.

• Densité d'états

Qu'on soit dans le cas simple d'une bande non-dégénérée ou des bandes *spd*, les expressions du terme de bande (5.28) et de la densité d'états (5.29) restent les mêmes. Les deux méthodes d'espace réciproque comme d'espace direct sont transférables au cas *spd*. Si on choisit de reconstruire la DOS dans l'espace réciproque, il faut diagonaliser la matrice M (5.54) pour insérer l'expression *spd* de l'énergie dans (5.29). L'utilisation de la récursion et de la fraction continue peut facilement s'étendre au cas *spd*, la fraction continue prend alors l'allure suivante :

$$G_{ii}^{\lambda\lambda} = \frac{1}{z - a_1^\lambda - \frac{(b_1^\lambda)^2}{z - a_2^\lambda - \frac{(b_2^\lambda)^2}{\ddots \frac{(b_\infty^\lambda)^2}{z - a_\infty - (b_\infty^\lambda)^2 \Gamma(z)}}}} \quad (5.55)$$

où les a_∞ et b_∞ nécessaires pour prolonger la fraction continue correspondent aux valeurs asymptotiques des a^λ et b^λ moyennées sur toutes les orbitales traitées.

5.2.3 Traitement de deux espèces chimiques en liaisons fortes

Dans le cas où deux espèces chimiques différentes (notées A et B) composent le solide traité en liaisons fortes, l'hypothèse de solide parfait monoatomique ne tient plus. De même, si le solide considéré comporte des défauts, tous les sites ne sont plus équivalents, et il faut en tenir compte. Repartons de l'hamiltonien de liaisons fortes en *spd* (5.45).

On ne peut plus considérer que le niveau atomique $\epsilon_\lambda = \epsilon_0^\lambda + \alpha_\lambda$ ne dépend que de l'orbitale λ considérée. Si on se place dans un composé bi-atomique, il n'y a aucune raison que les ϵ_λ^A et les ϵ_λ^B soient identiques. Au voisinage de défauts, il faut ajouter une dépendance au site atomique puisque l'environnement est variable ($\epsilon_{i\lambda}$ dans le cas

monoatomique, $\epsilon_{i\lambda}^A$ et $\epsilon_{i\lambda}^B$ dans le cas bi-atomique).

Pour les intégrales de saut d'un solide bi-atomique, trois catégories deviennent nécessaires : une pour les interactions A-A, une pour les B-B et une pour les A-B. Prenons l'exemple d'un solide où A est un métal de transition, avec des orbitales s , p et d , et où B est (par exemple !) de l'hydrogène, qui comporte seulement des orbitales s (on aurait pu prendre du carbone, avec des orbitales s et p). Par conséquent, les interactions A-A seront décrites par les dix paramètres de Slater-Koster (Fig. 14), les interactions B-B par un seul, $ss\sigma$, et les interactions A-B par les trois paramètres d'hybridation entre bande s et bandes spd , à savoir $ss\sigma$, $sp\sigma$ et $sd\sigma$. Formellement, on introduit des facteurs d'occupation de sites p_i^n , qui valent 1 si le site i est occupé par un atome d'espèce n et 0 sinon. L'hamiltonien de liaisons fortes (5.45) devient alors :

$$H = \sum_{i,n,\lambda} p_i^n |\phi_i^\lambda\rangle (\epsilon_0^\lambda + \alpha_\lambda) \langle \phi_i^\lambda| + \sum_{i,j \neq i,n,m,\lambda,\mu} p_i^n p_j^m |\phi_i^\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle \phi_j^\mu| \quad (5.56)$$

Comme A et B sont distincts, se pose la question d'un éventuel transfert de charge entre les deux espèces car les paramètres de liaisons fortes ne sont pas fixés de façon auto-cohérente. La question se pose aussi dans le cas de système contenant des défauts localisés (des lacunes par exemple) ou étendus (comme des surfaces), y compris dans une configuration monoatomique. Dans ces deux cas, les densités d'états autour des sites atomiques ne sont plus identiques en tout site i . Comme les niveaux atomiques ne sont pas fixés de façon auto-cohérente, un transfert de charge peut apparaître, soit entre les espèces A et B, soit entre les sites atomiques de volume et ceux à proximité du défaut. Pour quantifier le transfert de charge, il est possible de faire un calcul d'auto-cohérence de charge. Il est permis grâce aux liens qui existent entre la charge et les intégrales coulombiennes⁸, mais ce calcul reste complexe. Il est généralement remplacé par l'utilisation de règles, issues d'observations basées sur des calculs DFT ou sur des calculs d'auto-cohérence déjà effectués (par exemple pour les surfaces). Dans le cas des métaux, ces règles imposent des conditions de neutralité locale, dont le caractère local comprend plusieurs acceptions.

- **La neutralité par site** est une règle souvent utilisée [38]. Elle est par exemple valable dans le cas d'une surface de métaux de transition. Elle se base sur le fait que la densité d'états est plus étroite en surface qu'en volume puisque des liaisons sont coupées. Comme le niveau de Fermi est fixé par le volume, cette variation, locale, de largeur de DOS entraîne une variation du nombre d'électrons compris sous le niveau de Fermi. Il est inférieur à la référence pour des métaux de transition de début de série, et supérieur pour des métaux de transition de fin de série. Pour conserver une neutralité locale, il faut décaler le niveau atomique de la bande considérée vers le bas, respectivement vers le haut, de bande. Ce déplacement provient de l'équivalence entre le niveau atomique de la bande et le centre de gravité de celle-ci. Il est presque équivalent à celui des niveaux de cœur observé en spectroscopie de niveaux de cœur [39].

- **La neutralité par orbitale** impose que la charge de chaque orbitale est conservée. Cette règle implique que les niveaux de chaque orbitale sont déplacés indépendamment les uns des autres et qu'il n'y a pas de transfert de charge entre les différents types

8. qui correspond, pour un site i donné, à $\langle \phi_i^\lambda | H | \phi_i^\lambda \rangle$

d'orbitale. Elle est valable dans le cas des surfaces [40].

- **La neutralité par espèce chimique** est l'extension de la neutralité par site au cas d'un composé multi-atomique. De façon analogue, les niveaux sont déplacés afin de compenser un transfert de charge indu qui apparaîtrait sinon. Cette condition de neutralité est valable dans le cas d'alliages bi-métalliques [41].

Et que deviennent ces règles dans la perspective d'un couplage métal-covalent ? Traditionnellement, les règles de neutralité par site et par orbitales sont appliquées [38]. Traditionnellement aussi, les métaux de transition sont traités en bande *d* seule en liaisons fortes, ce qui rend la règle de neutralité par orbitale moins contraignante puisqu'elle revient peu ou prou à une neutralité par site. Il faudra donc voir, calculs DFT à l'appui, ce qui semble le plus cohérent dans le système Zr-H avec un traitement *spd* du Zr. Quel que soit le choix fait sur les neutralités, il est nécessaire de se fixer une règle et de la conserver.

5.2.4 Prise en compte de la distance

Les liaisons fortes permettent de dériver des potentiels utilisables sur des réseaux rigides (le modèle d'Ising) et sur des réseaux pouvant relaxer. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'inclure une dépendance en distance au calcul d'énergie. Comme les liaisons fortes sont une méthode de structure électronique paramétrée, cette dépendance en distance sera logiquement portée par les paramètres, c'est-à-dire par les niveaux atomiques ϵ_λ et/ou les intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$.

Il faut tout d'abord choisir quelle physique sera décrite par les liaisons fortes. Deux voies sont possibles : les liaisons fortes 'Total Energy' (TBTE) ou une décomposition de l'énergie totale en un terme répulsif et un terme de bande, fourni par les liaisons fortes. Dans l'approche TBTE [42; 43], les paramètres de l'hamiltonien de liaisons fortes (5.56) ϵ , β contiennent toute l'énergie du système, y compris la partie répulsive. Les paramètres de site ϵ dépendent alors de l'environnement local et les autres paramètres sont des intégrales à deux centres, non-orthogonales.

Dans l'approche utilisée ici, les liaisons fortes sont utilisées pour décrire la contribution électronique de l'énergie, le terme de bande. Dans ce cas, les paramètres ϵ et β ne dépendent pas de l'environnement local. Cependant, les intégrales de saut dépendent explicitement de la distance entre deux atomes interagissant. Les niveaux atomiques ont eux une dépendance effective à la distance interatomique : ils sont soumis à des variations quand il faut faire une auto-cohérence de charges (cf. paragraphe 5.2.3). Outre la dépendance en distance, des problèmes d'auto-cohérence de charge vont se poser lors de l'étude du système Zr-H. Il nous semble judicieux de ne pas ajouter une variation en distance explicite à ces mêmes niveaux atomiques.

C'est pourquoi la dépendance en distance des liaisons fortes est usuellement portée par les intégrales de saut. De façon classique, elle est formulée par une dépendance en distance soit exponentielle de la forme [44] :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu}(r) = \beta_{ij}^{\lambda\mu}(r_0)e^{-q_{\lambda\mu}\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} \quad (5.57)$$

soit polynomiale $\beta_{ij}^{\lambda\mu}(r) \sim \beta_{ij}^{\lambda\mu}(r_0)r^{-n}$. Les deux approches sont équivalentes [45].

6 Système Zr/ZrH

De nos jours, le zirconium est le composant principal des alliages utilisés pour les gainages nucléaires. Par conséquent, ce métal et les hydrures qu'il forme sont encore étudiés pour la sûreté nucléaire. Cet état de l'art sur le système Zr/ZrH porte sur les études théoriques récentes de ces systèmes, qui permettront de mieux cerner la nécessité et les enjeux du développement de nouveaux outils de modélisation à l'échelle atomique de ce système. Il faut enfin noter que le zirconium est un matériau aux multiples anomalies particulièrement difficile à modéliser [46; 47]. Il sera donc un bon test sur la validité du développement de potentiels en liaisons fortes.

Du côté théorique, les études s'intéressent au zirconium pur et aux phases ordonnées d'hydrures. Pour le zirconium pur, elles portent sur l'étude des défauts dus à l'irradiation : lacunes [48; 49; 50], dislocations [51], amas de lacunes [52], mais aussi auto-interstitiels [53; 54]. Pour le système Zr-H, elles s'intéressent à l'hydrogène comme interstitiel dans le zirconium [55], mais aussi aux phases ordonnées d'hydrures [56; 57; 58; 59; 60; 61; 62]. Ces résultats sont issus de calculs *ab initio*, de type DFT, ce qui ne garantit toutefois en rien une unanimité des résultats (cf. [56] et [57]). L'usage de la DFT permet des calculs statiques mais ne constitue pas un modèle énergétique pouvant permettre une utilisation de ces résultats pour des simulations numériques explorant les effets de la température et des contraintes par exemple. Or, ces effets ne sont pas encore clarifiés. De plus, la DFT ne permet pas non plus de modéliser les comportements cinétiques de phénomènes complexes comme la précipitation d'hydrures.

Afin de répondre à ces questions, des approches mésoscopiques ont été développées dans le cadre des approches de champs de phases [62; 63]. Pour être ajustées, il faut connaître des paramètres énergétiques, dont certains peuvent parfois manquer ou dont le sens physique mériterait un approfondissement. D'autres approches, à l'échelle atomique, sont basées sur des potentiels semi-empiriques à N -corps, reposant sur le formalisme du SMA et de l'EAM [64; 65; 66; 67; 68; 69; 70; 71], détaillés précédemment. Ces études tirent profit des formes analytiques de ces potentiels, pratiques pour un usage en thermostatique (Dynamique Moléculaire, Monte-Carlo). Cependant, ces potentiels ne permettent pas de cerner les détails structuraux fins. Par exemple, un potentiel SMA ne peut distinguer une phase FCC d'une phase HCP sauf ajout de voisins au-delà des seconds dans le potentiel, ce qui n'est pas strictement cohérent avec un potentiel au second moment. Cette distinction est pourtant nécessaire dans l'exploration du diagramme de phase ZrH (Fig. 4).

Mentionnons enfin une tentative réussie de dériver des interactions de paires effectives à partir de ces nombreux calculs DFT, afin d'établir un potentiel de type Ising [72]. Les potentiels d'Ising permettent une exploration du diagramme de phase en Monte-Carlo mais se basent sur des réseaux rigides. Ils ne peuvent pas traiter des réarrangements atomiques. Tous les effets de contraintes sont ainsi hors de leur portée, comme les interactions entre matrice et précipités.

En conclusion, il n'existe pas de potentiel permettant de traiter correctement et simultanément des relaxations atomiques et l'ordre chimique du système Zr-H tout en étant transférable à différentes phases. Pour être transférable, baser la dérivation d'un nouveau potentiel sur un nombre limité de paramètres est un premier garde-fou. Une bonne connaissance de la structure électronique en est un second. C'est dans cette perspective

que ce travail de thèse s'inscrit. Il propose le développement d'un potentiel, basé sur des liaisons fortes au $n^{ième}$ -moment et ajusté sur des résultats issus de calculs DFT, pour répondre à ce cahier des charges ambitieux. L'objectif est de traiter le zirconium, qui est un métal de transition de début de série, et ses interactions avec l'hydrogène. Il nous paraît donc important d'inclure la prise en compte de l'hybridation *spd* dans le traitement en liaisons fortes de ce matériau, et ce contrairement aux habitudes de traitement en bande *d* seule des métaux de transition.

Références

- [1] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, volume 1. Academic Press, 2001.
- [2] M.R. Hestenes and E. Stiefel. *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*, volume 49. National Bureau of Standards Washington, DC, 1952.
- [3] B.J. Alder and T.E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. 1. General method. *The Journal of Chemical Physics*, 31 :459–466, 1959.
- [4] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. 1. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159 :98–103, 1967.
- [5] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K.R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76 :637–649, 1982.
- [6] K. Binder and D.W. Heerman. *Monte Carlo simulation in statistical mechanics*, volume 80. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [7] G. Goertzel and M.H. Kalos. Monte Carlo methods in transport problems. *Progress in nuclear energy*, 2 :315–369, 1958.
- [8] P. Glasserman. *Monte Carlo methods in financial engineering*, volume 53. Springer, 2004.
- [9] K. Nagel and M. Schreckenberg. A cellular automaton model for freeway traffic. *Journal de physique I*, 2 :2221–2229, 1992.
- [10] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21 :1087–1092, 1953.
- [11] C. Pangali, M. Rao, and B.J. Berne. On a novel Monte Carlo scheme for simulating water and aqueous solutions. *Chemical Physics Letters*, 55 :413 – 417, 1978.
- [12] A.B. Bortz, M.H. Kalos, and J.L. Lebowitz. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17 :10 – 18, 1975.
- [13] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA + U method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9 :767–808, 1997.
- [14] N.W. Aschcroft and N.D. Mermin. *Physique des Solides*, volume 1. EDP Science, Paris, 2003.
- [15] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31 :5262–5271, 1985.
- [16] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37 :6991–7000, 1988.

- [17] M.S. Daw and M.I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of Hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1285–1288, 1983.
- [18] M.S. Daw and M.I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29 :6443–6453, 1984.
- [19] M.I. Baskes. Application of the embedded-atom method to covalent materials : A semiempirical potential for silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :2666–2669, 1987.
- [20] Y. Ouyang, B. Zhang, S. Liao, and Z. Jin. A simple analytical EAM model for bcc metals including Cr and its application. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 101 :161–168, 1996.
- [21] M.W. Finnis and J.E. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50 :45–55, 1984.
- [22] J. Friedel. *The Physics of Metals*, volume 1, chap. 8 : Transition metals. Electronic structure of the d-band. Its role in the crystalline and magnetic structure. Cambridge University Press, 1969.
- [23] F. Ducastelle. Modules élastiques des métaux de transition. *Journal de Physique*, 31 :1055–1062, 1970.
- [24] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, 59 :321–336, 1989.
- [25] F. Ducastelle and F. Gautier. Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys : Applications to the calculation of ordering energies. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6 :2039–2062, 1976.
- [26] G. Tréglia, B. Legrand, and F. Ducastelle. Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : The Tight-Binding Ising Model. *EPL (Europhysics Letters)*, 7 :575–580, 1988.
- [27] F. Ducastelle. *Order and phase stability in alloys*. Springer, 1991.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [29] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.H.K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *Wien2k : an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*. Technische Universität Vienna, 2001.
- [31] P. Turchi, F. Ducastelle, and G. Tréglia. Band gaps and asymptotic behaviour of continued fraction coefficients. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15 :2891–2924, 1982.

- [32] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5 :2845–2858, 1972.
- [33] F. Ducastelle. *Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages*. PhD thesis, Université d'Orsay, 1972.
- [34] P. Turchi. *Structure électronique et stabilité des alliages de métaux de transition : effets de structure cristalline et d'ordre configurationnel*. PhD thesis, Université Paris VI, 1984.
- [35] L. Van Hove. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Phys. Rev.*, 89 :1189–1193, Mar 1953.
- [36] J.C. Slater and G.F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94 :1498–1524, Jun 1954.
- [37] G. Autes. *Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer*. PhD thesis, Université Paris VI, 2008.
- [38] M.-C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics : 2ème édition*. Springer, 1996.
- [39] D. Spanjaard, C. Guillot, M.-C. Desjonquères, G. Trégliat, and J. Lecante. Surface core level spectroscopy of transition metals : A new tool for the determination of their surface structure. *Surface Science Reports*, 5 :1 – 85, 1985.
- [40] S. Sawaya, J. Goniakowski, C. Mottet, A. Saúl, and G. Trégliat. Charge redistribution at Pd surfaces : Ab initio grounds for tight-binding interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, 56 :12161–12166, 1997.
- [41] C. Goyhenex and G. Trégliat. Unified picture of *d*-band and core-level shifts in transition metal alloys. *Phys. Rev. B*, 83 :075101, 2011.
- [42] R.E. Cohen, M.J. Mehl, and D.A. Papaconstantopoulos. Tight-binding total-energy method for transition and noble metals. *Phys. Rev. B*, 50 :14694–14697, 1994.
- [43] M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals : Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals. *Phys. Rev. B*, 54 :4519–4530, 1996.
- [44] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48 :22–33, 1993.
- [45] A.T. Paxton and C. Elsässer. Electronic structure and total energy of interstitial Hydrogen in Iron : Tight-binding models. *Phys. Rev. B*, 82 :235125, 2010.
- [46] U. Pinsook and G.J. Ackland. Calculation of anomalous phonons and the hcp-bcc phase transition in Zirconium. *Phys. Rev. B*, 59 :13642–13649, 1999.
- [47] F. Jona and P.M. Marcus. Zirconium under pressure : structural anomalies and phase transitions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :5009–5016, 2003.

- [48] O. Le Bacq. *Contribution à l'étude quantitative des défauts dans les métaux de transition par les calculs de structure électronique : calculs ab-initio et développement de modèles de liaisons fortes spd*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, 1999.
- [49] O. Le Bacq, F. Willaime, and A. Pasturel. Unrelaxed vacancy formation energies in group-IV elements calculated by the full-potential linear muffin-tin orbital method : Invariance with crystal structure. *Phys. Rev. B*, 59 :8508–8515, 1999.
- [50] C. Varvenne, F. Bruneval, M.-C. Marinica, and E. Clouet. Point defect modeling in materials : Coupling ab initio and elasticity approaches. *Phys. Rev. B*, 88 :134102, 2013.
- [51] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney. First-principles study of secondary slip in Zirconium. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :075504, 2014.
- [52] C. Varvenne, O. Mackain, and E. Clouet. Vacancy clustering in Zirconium : An atomic-scale study. *Acta Materialia*, 78 :65 – 77, 2014.
- [53] F. Willaime. Ab initio study of self-interstitials in hcp-Zr. *Journal of Nuclear Materials*, 323 :205 – 212, 2003. Proceedings of the Second {IEA} Fusion Materials Agreement Workshop on Modeling and Experimental Validation.
- [54] G. Vérité, C. Domain, C.-C. Fu, P. Gasca, A. Legris, and F. Willaime. Self-interstitial defects in hexagonal close packed metals revisited : Evidence for low-symmetry configurations in Ti, Zr, and Hf. *Phys. Rev. B*, 87 :134108, 2013.
- [55] C. Domain. Ab initio modelling of defect properties with substitutional and interstitials elements in steels and Zr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 351 :1 – 19, 2006. Proceedings of the Symposium on Microstructural Processes in Irradiated Materials.
- [56] G. J. Ackland. Embrittlement and the bistable crystal structure of Zirconium hydride. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :2233–2236, 1998.
- [57] M. Gupta. Embrittlement and the bistable crystal structure of Zirconium hydride. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :3300–3300, 1998.
- [58] C. Domain, R. Besson, and A. Legris. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system : I. Bulk properties. *Acta Materialia*, 50 :3513 – 3526, 2002.
- [59] C. Domain, R. Besson, and A. Legris. Atomic-scale ab initio study of the Zr-H system : II. Interaction of H with plane defects and mechanical properties. *Acta Materialia*, 52 :1495 – 1502, 2004.
- [60] L. Holliger, A. Legris, and R. Besson. Hexagonal-based ordered phases in h-zr. *Phys. Rev. B*, 80 :094111, Sep 2009.
- [61] J. Blomqvist, J. Olofsson, A.-M. Alvarez, and C. Bjerkén. Structure and thermodynamical properties of Zirconium hydrides from first-principle. *arXiv preprint arXiv :1211.0858*, 2012.

- [62] L. Thuinet and R. Besson. Ab initio study of competitive hydride formation in Zirconium alloys. *Intermetallics*, 20 :24 – 32, 2012.
- [63] S.-Q. Shi and Z. Xiao. A quantitative phase field model for hydride precipitation in Zirconium alloys : Part I. Development of quantitative free energy functional. *Journal of Nuclear Materials*, 2014.
- [64] G.J. Ackland, S.J. Wooding, and D.J. Bacon. Defect, surface and displacement-threshold properties of α -Zirconium simulated with a many-body potential. *Philosophical Magazine A*, 71 :553–565, 1995.
- [65] R.C. Pasianot and A.M. Monti. A many body potential for α -Zr. application to defect properties. *Journal of Nuclear Materials*, 264 :198–205, 1999.
- [66] M. Porta and T. Castán. Development of a tight-binding potential for bcc Zr : Application to the study of vibrational properties. *Phys. Rev. B*, 63 :134104, 2001.
- [67] M. Ruda, D. Farkas, and J. Abriata. Embedded-atom interatomic potentials for Hydrogen in metals and intermetallic alloys. *Phys. Rev. B*, 54 :9765–9774, 1996.
- [68] I. Schnell, M. D. Jones, S. P. Rudin, and R. C. Albers. Tight-binding calculations of the elastic constants and phonons of hcp Zr : Complications due to anisotropic stress and long-range forces. *Phys. Rev. B*, 74 :054104, 2006.
- [69] F. Willaime and C. Massobrio. Development of an N-body interatomic potential for hcp and bcc Zirconium. *Phys. Rev. B*, 43 :11653–11665, 1991.
- [70] F. Willaime and C. Massobrio. Temperature-induced hcp-bcc phase transformation in Zirconium : A lattice and molecular-dynamics study based on an N-body potential. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :2244–2247, 1989.
- [71] M.I. Mendelev and G.J. Ackland. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in Zirconium. *Philosophical Magazine Letters*, 87 :349–359, 2007.
- [72] L. Holliger and R. Besson. Reciprocal-space cluster expansions for complex alloys with long-range interactions. *Phys. Rev. B*, 83 :174202, 2011.

Troisième partie

Méthodologie de développement de potentiel TB pour des éléments dont l'hybridation spd est à considérer

Sommaire

7	Protocole d'ajustement des paramètres	57
7.1	Les liaisons fortes : un modèle énergétique adaptable	57
7.2	Choix à faire pour ajuster des paramètres de liaisons fortes	59
7.2.1	Allure du potentiel	59
7.2.2	Compromis entre structure électronique et énergétique	60
7.2.3	Choix de la structure de référence	60
7.2.4	Que traiter en Liaisons Fortes ?	60
7.2.5	Définition du rayon de coupure	61
7.2.6	Dépendance en distance du terme de bande $E_{\text{bande}}(r)$	62
7.2.7	Prolongement de la fraction continue	62
8	Les liaisons fortes en bande d seule	62
8.1	Traitement des métaux de transition par les liaisons fortes en bande d seule	62
8.2	Application des liaisons fortes en bande d seule au cas du Zr pur	65
9	Prise en compte de l'hybridation spd pour le traitement du zirconium en liaisons fortes et perte de généralité	66
9.1	Ajustement à l'équilibre	67
9.2	Ajustement en distance	69
9.2.1	Ajustement sur la structure électronique	70
9.2.2	Ajustement sur l'énergétique	73
9.2.3	Raccordement à zéro	74
9.3	Essai de réconciliation entre les deux approches	75
10	Extension de la méthodologie au système Zr-H	78
10.1	Choix faits pour le développement d'un potentiel Zr-H en liaisons fortes spd	79
10.1.1	Allure du potentiel	79
10.1.2	Balance entre structure électronique et énergétique	79
10.1.3	Choix de la structure de référence	80
10.1.4	Que traiter en liaisons fortes sachant que deux espèces chimiques sont présentes ?	81
10.1.5	Définition du rayon de coupure	82
10.1.6	Dépendance en distance	83
10.2	Ajustement du potentiel ZrH	83

10.2.1	A l'équilibre	84
10.2.2	En distance	87
10.2.3	Raccordement à zéro	89
Références		91

Pour pouvoir modéliser le système ZrH à l'échelle atomique, explorer son diagramme de phase et découpler les rôles des différents paramètres en jeu (température, concentration en hydrogène dissout, contraintes locales), un travail de développement de modèle énergétique est nécessaire. C'est la première étape vers cet objectif car on ne dispose pas d'outils remplissant le cahier des charges de la problématique d'une exploration du diagramme de phase ZrH.

Si l'on fait le choix de la précision sur la structure électronique, ce qui revient à choisir un modèle énergétique ab initio, le coût est bien trop élevé pour explorer un diagramme de phase. A l'opposé, choisir un potentiel semi-empirique, peu coûteux en temps de calcul, ne permet pas une connaissance suffisamment fine de la structure électronique pour répondre aux questions posées. En effet, de tels potentiels ne permettent pas de distinguer les deux phases compactes HCP et FCC. Or le degré de précision du modèle énergétique utilisé doit nous permettre, a minima, de différencier une phase HCP (la phase du Zr pur, dans laquelle on peut trouver de l'hydrogène dissout) de phases plus complexes correspondant aux précipités d'hydrures, parmi lesquelles des phases cubiques (une des phases d'hydrures de zirconium stables, la phase δ est de type fluorite par exemple).

Un bon compromis entre précision et temps de calcul est possible grâce à l'utilisation de la méthode des liaisons fortes, présentée en détails au chapitre précédent. Cependant, cette méthode de structure électronique est paramétrée, et à notre connaissance, il n'existe pas de paramétrisation pour le système ZrH disponible dans la littérature. Ainsi, il a fallu développer une méthodologie pour dériver les paramètres nécessaires.

Dans cette partie, cette méthodologie est développée et appliquée au zirconium pur, puis étendue au système ZrH. Tout d'abord, les différents choix qui permettent d'établir un protocole d'ajustement sont détaillés. Ensuite, le positionnement de cette approche par rapport au traitement classique des métaux de transition en bande d seule permet de mieux inscrire ce travail dans la lignée historique des liaisons fortes, tout en soulignant les limites pour le traitement de systèmes où l'hybridation spd est difficilement négligeable. Enfin, cette méthodologie est appliquée au zirconium pur, pour lequel de nombreuses pistes ont été explorées, puis étendue au système zirconium-hydrogène.

7 Protocole d'ajustement des paramètres

7.1 Les liaisons fortes : un modèle énergétique adaptable

Avant de détailler les différentes étapes de l'ajustement de paramètres en liaisons fortes, et la stratégie adoptée, est ici rappelée l'adaptabilité des liaisons fortes. Elle permet de moduler au mieux la physique décrite par le modèle au problème à traiter, et de réduire au maximum les temps de calcul.

L'hamiltonien de liaisons fortes (5.45), rappelé ici, permet une flexibilité sur les deux types d'indices de sommation (i et λ) qu'il comporte :

$$H = \sum_{i,\lambda} |\phi_i^\lambda\rangle (\epsilon_0^\lambda + \alpha_{i\lambda}) \langle \phi_i^\lambda| + \sum_{i,j \neq i,\lambda,\mu} |\phi_i^\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle \phi_j^\mu| \quad (7.1)$$

Les orbitales prises en compte, correspondant aux indices μ et λ , sont à définir. Les liaisons fortes permettent de traiter les orbitales de valence, mais rien n'oblige à les

considérer toutes. En effet, dans l'utilisation classique des liaisons fortes pour l'étude des métaux de transition, seules les orbitales d sont traitées. Ce traitement partiel simplifie grandement l'expression et la résolution de l'hamiltonien de liaisons fortes. Il est basé sur la croyance que les électrons d jouent un rôle prédominant dans les propriétés de cohésion de ces éléments. Cette utilisation des liaisons fortes en d seule est détaillée dans la prochaine partie. Malgré la complexité alors induite, prendre en compte les orbitales spd peut sembler nécessaire dans la perspective d'un couplage métal-covalent, ce qui est notre cas avec le système ZrH. De plus, le Zr est un métal de transition de début de série, ce qui présume d'un rôle plus important de l'hybridation spd que pour des métaux de transition de milieu de série.

Les sites voisins pris en compte ne sont pas univoquement définis dans les liaisons fortes : rien n'impose un traitement aux premiers ou aux n -ièmes voisins. Une paramétrisation de liaisons fortes est dérivée pour un nombre donné de voisins. Dans la littérature, on peut noter une tendance à augmenter le nombre de sphères successives de voisins prises en compte dans les modèles de type SMA, et donc une augmentation du nombre de paramètres ajustables pour reproduire certaines propriétés. Dans le cas du zirconium, Willaime et Massobrio [1] ont ainsi pu retrouver la transition de phase d'HCP vers BCC à haute température en développant un potentiel SMA aux cinquièmes voisins. Cette transition n'est pas observable pour des ordres de voisins inférieurs. Cependant, augmenter le nombre de voisins paramétrés en gardant un nombre de moments constant n'est pas forcément cohérent. C'est une façon de compenser la moindre précision intrinsèque du calcul (liée au nombre de moments) par la prise en compte de voisins additionnels, qui n'améliore pas la précision 'physique' du calcul.

Le degré de précision du calcul de la DOS est le dernier degré de précision adaptable des liaisons fortes. Cette précision est reliée au nombre de moments calculés, ou, dans le formalisme de la récursion, au nombre d'étages de la fraction continue calculés. Contrairement à l'augmentation du nombre de voisins considérés, qui ne correspond pas à une amélioration de la précision du calcul, l'augmentation du nombre de moments calculés correspond à une meilleure description de la physique du problème. Augmenter le nombre de coefficients/de moments calculés est ainsi la seule assurance d'arriver à la convergence du calcul, à orbitales et voisins donnés.

La troncation au premier étage de la fraction continue, avec comme valeurs asymptotiques des coefficients les dernières calculées, donne le formalisme du second moment ou SMA [2]. Sa forme analytique (cf. (4.12)) conduit à de meilleurs résultats que des interactions de paires. Même si le SMA permet par exemple de modéliser les relaxations de surface, ses limites sont visibles dès qu'on s'intéresse à la reconstruction de surface ou à des effets d'ordres dans les alliages, qui nécessitent d'aller au moins au quatrième moment. Dans la perspective de ce travail, on peut souligner plusieurs limites du SMA :

- le SMA ne permet pas des comparaisons structurales fines : distinguer une structure FCC d'une structure HCP n'est pas possible (dans le cas d'une paramétrisation aux premiers voisins) ;
- le SMA approxime la DOS par une forme géométrique simple (un rectangle, une demi-ellipse, ...) ce qui est moins indiqué si on s'intéresse à des structures de type cubique centrée (BCC) où un pseudo-gap apparaît dans la DOS, ce qui n'est pas le cas des DOS HCP et FCC ;
- la forme approximée de la DOS suppose que les électrons traités ont tous une largeur de bande proche. Cette hypothèse est raisonnable si on ne considère que des orbitales ayant des DOS de largeurs similaires. C'est le cas en liaisons fortes en

d seule mais ça ne l'est plus en liaisons fortes spd , où il faudrait raisonnablement considérer deux DOS géométriques de largeurs différentes : une pour la bande d et une pour la bande sp . Dans cette perspective, des modèles à deux bandes ont été développés, basés sur un potentiel Finnis-Sinclair pour la modélisation du césium [3], ou sur un potentiel EAM pour l'étude du système Fe-Cr [4].

Ces limites indiquent qu'il nous faut un calcul de la DOS au n -ième moment ($n > 2$), ce qui entraîne la perte du caractère analytique du SMA. La physique qu'on souhaite capturer, la convergence des coefficients de la fraction continue (5.39) mais aussi le temps de calculs sont les paramètres à considérer pour choisir la précision du calcul de la DOS utilisée dans le potentiel final.

7.2 Choix à faire pour ajuster des paramètres de liaisons fortes

Ajuster des paramètres de liaisons fortes nécessite la mise en place d'un protocole, dont les hypothèses, les choix et les limitations doivent être les plus clairs possible. Une part non négligeable de ce travail consiste en l'exploration des multiples possibilités. Les différentes croisées de chemins sont décrites ici. Certaines sont bien connues, d'autres moins souvent mentionnées. Il n'y a pas toujours une direction plus indiquée que les autres. Ce paragraphe ne prétend pas donner un protocole unique et valide pour tout système, mais plutôt de dresser une liste des questions posées par le développement d'un potentiel basé sur les liaisons fortes. Les réponses à y apporter seront exposées au cours de la dérivation du potentiel.

Rappelons que le but de cet ajustement est de disposer d'un potentiel interatomique, d'abord pour du Zr pur puis pour le système ZrH, c'est-à-dire d'une expression de l'énergie interne totale du système en fonction de la distance interatomique, $E_{tot}(r)$, basée sur l'approximation des liaisons fortes.

7.2.1 Allure du potentiel

Dans l'approche utilisée ici (paragraphe 5.2.4), les liaisons fortes sont utilisées pour décrire le terme de bande de l'énergie, et un potentiel de paire pour le terme répulsif [5]. On sépare ainsi clairement structure électronique et énergétique, en ayant deux catégories distinctes de paramètres : les paramètres de liaisons fortes (et donc de structure électronique) d'un côté, les paramètres du terme répulsif de l'autre. Leurs sens physiques nous semblent plus faciles à appréhender. Le potentiel s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E_{tot}(r) &= E_{rep}(r) + E_{bande}(r) \\ &= \sum_{i \neq j} A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} + E_{bande}(r) \end{aligned} \quad (7.2)$$

L'allure choisie pour le terme répulsif entraîne l'apparition de deux paramètres supplémentaires, A et p , qui devront être ajustés en sus des paramètres ϵ et β des liaisons fortes. Les points suivants du protocole portent principalement sur la paramétrisation de liaisons fortes. L'ajustement d'un terme répulsif de la forme d'une interaction de paire soulève *a priori* moins de questions, il s'agit du traitement usuel de ce terme.

7.2.2 Compromis entre structure électronique et énergétique

Une fois la forme du potentiel fixée (7.2), il faut décider des grandeurs sur lesquelles ajuster les paramètres TB. Dans le cadre de l'utilisation en bande d seule des liaisons fortes, il est admis qu'énergétique et structure électronique ne peuvent être traitées avec le même degré de précision, et qu'on doit choisir le caractère à privilégier [6]. On peut espérer qu'un traitement plus exact de la structure électronique, grâce à la prise en compte des orbitales spd , permette de résoudre ce dilemme : une bonne structure électronique devrait impliquer une bonne énergétique.

Ce choix entre structure électronique et énergétique dicte les grandeurs sur lesquelles est fait l'ajustement des paramètres de liaisons fortes. Ces grandeurs seront toujours issues de calculs DFT. Si on choisit de privilégier la structure électronique, la structure de bande sera la référence. Si l'énergétique est favorisée, les paramètres seront ajustés sur la densité d'états ou, de façon encore plus moyenne, sur une courbe d'énergie totale en fonction de la distance.

Une bonne connaissance de la structure électronique est nécessaire pour pouvoir distinguer les différentes phases en présence, mais déterminer leurs stabilités respectives requiert aussi une bonne énergétique. Les différentes voies seront explorées, en essayant de les réconcilier dans le cas du Zr pur.

7.2.3 Choix de la structure de référence

Que l'on privilégie l'une ou l'autre des propriétés, il faut choisir la ou les structures cristallographiques de référence, pour la- ou lesquelles les structures de bande et densités d'états seront ajustées. Le postulat est ici fait que les liaisons fortes sont une approche suffisamment transférable pour ajuster les paramètres sur une seule structure cristallographique. Bien que le Zr pur soit HCP, le choix s'est porté sur la structure FCC, qui correspond à une des phases d'hydrures de zirconium. Les raisons de ce choix sont d'une part la très grande proximité des structures HCP et FCC. Elles sont toutes deux compactes avec le même nombre de premiers et seconds voisins, orientés différemment. D'autre part, la structure FCC est plus simple que la structure HCP : elle ne contient qu'un atome par maille élémentaire, contre deux en HCP. La structure de bande du FCC est ainsi plus commode à reconstruire, ce qui est utile dans la perspective d'un ajustement orienté vers la structure électronique. Enfin, ce choix permettra de tester la transférabilité du potentiel en comparant les stabilités relatives des phases HCP et FCC.

7.2.4 Que traiter en Liaisons Fortes ?

Viennent ensuite les possibilités ouvertes par l'utilisation des liaisons fortes, décrites au paragraphe 7.1 précédent.

- Dans la perspective du couplage métal-covalent, le Zr pur sera *a priori* traité en spd , ce qui implique la prise en compte des effets complexes de l'hybridation.
- Le choix est fait de dériver une paramétrisation aux premiers voisins. En effet, notre parti-pris est de réduire le nombre de paramètres afin qu'ils gardent le maximum de sens physique possible.
- Le nombre de moments calculés sera supérieur à 2. Le terme de bande ne pourra

pas s'écrire analytiquement, et l'impact du nombre de moments sur la précision du calcul sera étudié. Il faudra trouver le compromis optimal entre temps de calcul et précision.

7.2.5 Définition du rayon de coupure

Une fois n le nombre de couches de voisins pris en compte fixé, il faut définir un rayon de coupure r_{cut} compris entre la distance r_n des voisins n et la distance r_{n+1} des voisins $n + 1$. Dans le cas présent, la paramétrisation sera dérivée aux premiers voisins uniquement et il faut choisir un rayon de coupure cohérent avec la paramétrisation. Par conséquent, pour une paramétrisation aux premiers voisins, r_{cut} doit être pris entre la première et la deuxième sphère de voisinage d'une structure compacte. Pour assurer la validité du potentiel sur une gamme de $\pm 10\%$ autour de la configuration d'équilibre du FCC, r_{cut} est ici fixé à $1.1 r_0$.

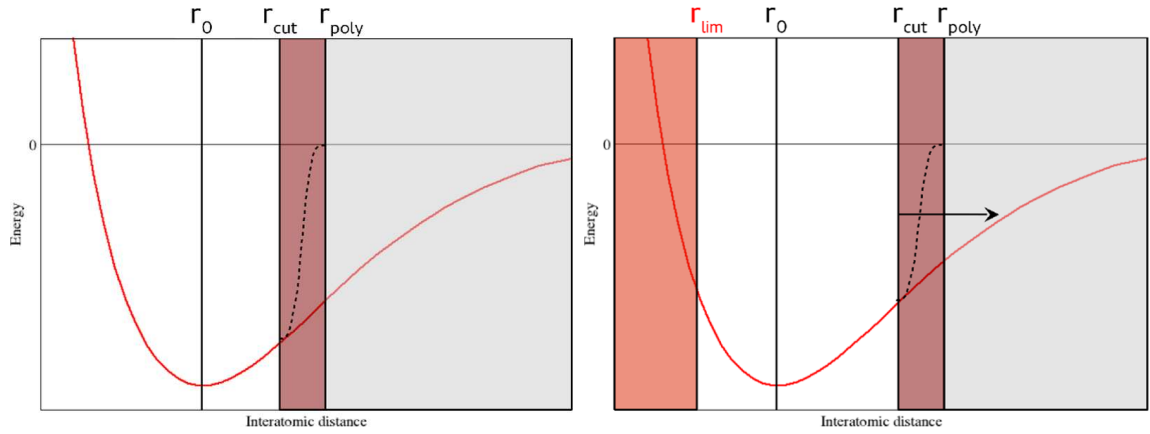


FIGURE 15 – Schéma d'un potentiel interatomique, et impact du rayon de coupure r_{cut} sur son domaine de validité.

Le rayon de coupure détermine le domaine de validité du potentiel. Il faut ensuite raccorder le potentiel à zéro de façon continue, ce qui est schématisé à la figure 15 (gauche). C'est fait en introduisant un raccordement polynomial d'ordre 5 sur les intégrales de saut et le terme de bande entre r_{cut} et r_{poly} . Il est effectif sur la plage de distances comprises entre 1.1 et $1.2 r_0$.

On peut alors être tenté de prendre un r_{cut} le plus grand possible, pour un nombre de voisins donné, afin d'augmenter le domaine de validité du potentiel. Cependant, il faut garder à l'esprit qu'à r_{cut} donné correspond une borne inférieure r_{lim} qui définit la distance interatomique minimum en dessous de laquelle une couche supplémentaire de voisins entre dans le champ du potentiel (cf. figure 15 (droite)). Pour comparer des structures de compacité identique, ça n'est pas d'une grande importance. En revanche, connaître le r_{lim} correspondant au r_{cut} est important quand les structures étudiées ont des compacités différentes. C'est le cas si on compare différentes phases ou si on étudie des comportements en température et/ou sous contraintes. Au final, augmenter le rayon de coupure permet d'augmenter le domaine de validité pour des distances interatomiques supérieures à la configuration d'équilibre, mais le réduit du côté des distances interatomiques inférieures à l'équilibre.

7.2.6 Dépendance en distance du terme de bande $E_{\text{bande}}(r)$

La dépendance en distance des intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ est exprimée de façon usuelle par (5.57) [7]. Elle est pilotée par le paramètre $q_{\lambda\mu}$. L'indice $\lambda\mu$ reflète la possibilité de ne pas attribuer la même dépendance en distance aux intégrales de saut des différentes orbitales. Cette question ne se pose pas lorsque seules les orbitales d sont traitées. Un traitement *spd* du Zr la fait apparaître, de même que la perspective de l'interaction Zr-H. Si le poids est mis sur la structure électronique et non sur l'énergétique, il est logique que les intégrales de saut correspondant à différents types d'orbitales, voire à de l'hybridation, n'aient pas toutes la même dépendance en distance. En effet, les orbitales $5s$, $5p$ et $4d$ (les orbitales de valence du zirconium) ont des extensions radiales différentes.

7.2.7 Prolongement de la fraction continue

Quel que soit le degré de précision choisi pour la récursion, la fraction continue doit être prolongée. Il faut dériver une valeur approchée pour les a_∞ et b_∞ de (5.39). Là encore plusieurs possibilités existent : on peut soit prendre les derniers coefficients a_n , b_n calculés soit utiliser leurs valeurs asymptotiques issues d'un calcul très précis (avec un grand nombre d'étages de la fraction continue, et donc de coefficients calculés).

Ces différents points soulevés mettent en évidence les nombreux choix à faire d'un point de vue méthodologique. Le défi est de trouver des réponses cohérentes à chaque étape, afin d'aboutir à un potentiel interatomique répondant au cahier des charges et donnant des résultats satisfaisants. Le paragraphe 8 mettra en perspective ces interrogations avec ce qui est traditionnellement fait en bande d seule grâce aux liaisons fortes. Le paragraphe 9 cernera mieux toutes ces questions avec un traitement *spd* du Zr. Les réponses apportées souligneront la complexité d'avoir une procédure 'monolithique' cohérente. Enfin, une extension de cette méthodologie au système Zr-H sera présentée au paragraphe 10.

8 Les liaisons fortes en bande d seule

8.1 Traitement des métaux de transition par les liaisons fortes en bande d seule

La connaissance de la structure électronique des métaux de transition permet d'en comprendre et d'en expliquer les principales propriétés, ce qui a suscité un intérêt de longue date en métallurgie physique. Les métaux de transition regroupent trois séries, qui correspondent au remplissage des couches $3d$ (du Ti au Ni), $4d$ (du Zr au Pd) et $5d$ (du Hf au Pt). Leurs bandes *sp* sont toujours partiellement remplies. Les orbitales d se recouvrent peu ; il en résulte une bande étroite de forte densité d'états, d'une largeur allant de 5 à 10 eV. Les orbitales *sp* se recouvrent elles davantage, ce qui donne une bande très large de faible densité d'états.

La bande de valence est vue comme étant composée de deux populations d'électrons,

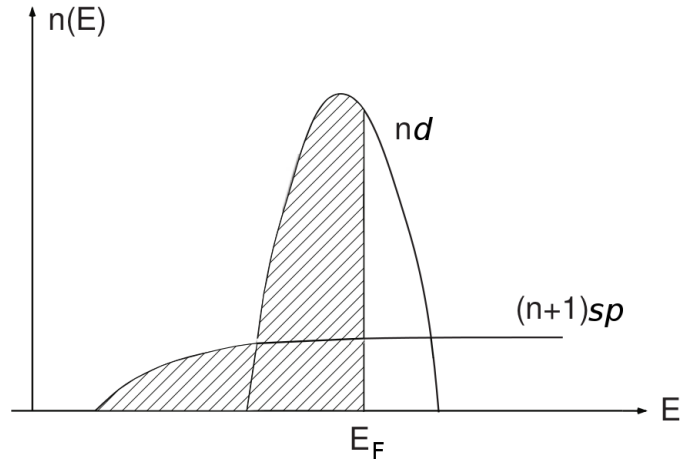


FIGURE 16 – Schéma de la densité d'états d'un métal de transition [8].

d et *sp*, distinctes. Leur densité d'états, schématisée figure 16, comprend une bande *d* étroite pouvant contenir jusqu'à 10 électrons, et une bande *sp* bien plus étendue et à faible densité d'états : remplie, elle contient 8 électrons mais pour les métaux de transition, on la considère comme comptant 1 électron seulement.

Les électrons de la bande *d* des métaux de transition sont perçus comme primordiaux dans l'étude des caractéristiques des métaux. On retrouve en effet des variations de nombreuses propriétés le long de chaque série. On peut citer le volume atomique, l'énergie de cohésion et le module de compressibilité qui varient suivant le remplissage de la bande *d*. Pour chaque propriété, l'allure de sa variation en fonction du remplissage de la bande *d* est commune aux trois séries et les exceptions résultent de spécificités bien comprises (le magnétisme par exemple). L'énergie de cohésion et le module de compressibilité ont en plus une variation d'allure parabolique, ce qui suggère d'étroites relations entre bande *d* et propriétés de cohésion [5; 9]. Cela justifie aussi l'utilisation des liaisons fortes en bande *d* seule pour les métaux de transition, qui est l'approche traditionnellement utilisée.

Cette approximation est d'autant plus valable que l'on s'intéresse à des éléments qui ne sont ni en début ni en fin de série [10] : l'effet d'hybridation est moins important pour eux. Reprenons l'allure de l'hamiltonien de liaisons fortes 7.1 en ne considérant que les orbitales *d* :

$$H = \sum_{i,\lambda} |\phi_i^\lambda\rangle \epsilon_d \langle \phi_i^\lambda| + \sum_{i,j \neq i,\lambda,\mu} |\phi_i^\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle \phi_j^\mu| \quad (8.1)$$

Dans ce travail, on considère un niveau atomique ϵ_λ unique par type d'orbitale *s*, *p* ou *d*. Cependant, les cinq orbitales *d* correspondent à cinq fonctions d'onde de symétrie : *xy*, *xz*, *zx*, $(x^2 - y^2)/2$ et $(3z^2 - r^2)/2\sqrt{3}$. Dans un système cubique, on peut classer les niveaux *d* en deux groupes, t_{2g} (*xy*, *xz*, *zx*) et e_g ($(x^2 - y^2)/2$, $(3z^2 - r^2)/2\sqrt{3}$) avec un système d'axes approprié. Ces deux niveaux distincts sont ici négligés, car leur écart est bien inférieur à celui entre les trois types d'orbitales *s*, *p* et *d*. Le Zr sera *a priori* traité en liaisons fortes *spd* avec un niveau ϵ_d unique.

Les intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ peuvent s'écrire comme les trois intégrales de saut indépendantes de Slater-Koster : *ddσ*, *ddπ* et *ddδ*, schématisées figure 17 et tabulées dans [11]. C'est possible à la condition que l'axe entre les atomes *i* et *j* soit parallèle à l'axe *z*. Si ce n'est pas le cas, il suffit d'appliquer une rotation au système pour y arriver. Les cosinus

directeurs de cette rotation sont alors pris en compte pour relier les $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ aux paramètres de Slater-Koster.

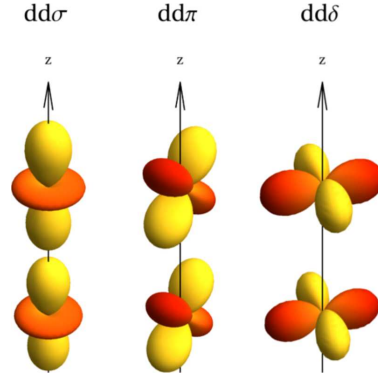


FIGURE 17 – Les trois intégrales de saut de Slater-Koster afférentes à la bande d [12].

L'allure des recouvrements schématisée figure 17 donne les grandeurs relatives des trois intégrales de saut : $|dd\sigma| > |dd\pi| \gg |dd\delta|$. Ces trois paramètres peuvent de plus être reliés les uns aux autres par des rapports canoniques, dont il existe deux versions, à savoir selon [13] :

$$dd\sigma : dd\pi : dd\delta \sim -2 : 1 : 0 \quad (8.2)$$

et selon [14] :

$$dd\sigma : dd\pi : dd\delta \sim -6 : 4 : -1 \quad (8.3)$$

Ces deux jeux de rapports canoniques sont proches. Leur intérêt est de permettre des études systématiques sur tous les métaux de transition, puisqu'ils ont cette universalité. On peut ainsi faire des comparaisons des termes de bande pour différents remplissages de la bande d .

Dans le cadre des liaisons fortes en bande d seule, les rapports canoniques entre intégrales de saut conduisent à l'ajustement de $dd\sigma$ seule, avec sa dépendance en distance de la forme :

$$dd\sigma = dd\sigma_0 e^{-q_d\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} \quad (8.4)$$

L'ajustement de $dd\sigma$ et q_d ne peut se faire sur des DOS ou des structures de bande issues de calculs *ab initio* (de type DFT). En effet, ces derniers ne peuvent pas fournir des calculs 'partiels' ne prenant que les électrons d en compte, même s'il est possible de projeter ces grandeurs sur les différents types d'orbitales en présence. L'ajustement de $E_{bande}(r)$ se fait de façon simultanée à celui de $E_{rep}(r)$ (ajustement des paramètres A et p de (7.2)). A l'équilibre, des grandeurs de référence expérimentales permettent d'ajuster exactement l'énergie de cohésion $E_{coh}(r_0)$, la distance interatomique d'équilibre r_0 , et par exemple le module de compressibilité $B = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$. L'ajustement en distance peut se faire sur une équation d'état, comme par exemple l'équation d'état universelle pour les métaux [15], ou sur une courbe d'énergie totale en fonction de la distance issue de calculs DFT.

Une autre possibilité existe pour dériver de façon séparée la dépendance en distance du terme de bande et celle du terme répulsif. Pour ajuster $E_{bande}(r)$, on peut tirer le paramètre q_d d'un ajustement en distance d'une paramétrisation *spd* faite sur des données de structure électronique issues de calculs DFT. On est alors en mesure d'ajuster $E_{rep}(r)$ seul sur une courbe d'énergie totale ou une équation d'état.

8.2 Application des liaisons fortes en bande d seule au cas du Zr pur

Dans le cas du Zr pur, le choix est fait de tirer les rapports canoniques d'une compilation des intégrales de saut aux premiers voisins disponibles dans la littérature [16]. Si l'on se limite aux paramétrisations des métaux de transition dans une configuration cristallographique FCC, les rapports sont les suivants :

$$dd\sigma : dd\pi : dd\delta \sim -1 : 0.53 : -0.1 \quad (8.5)$$

Ils sont représentés sur la figure 18 ci-dessous :

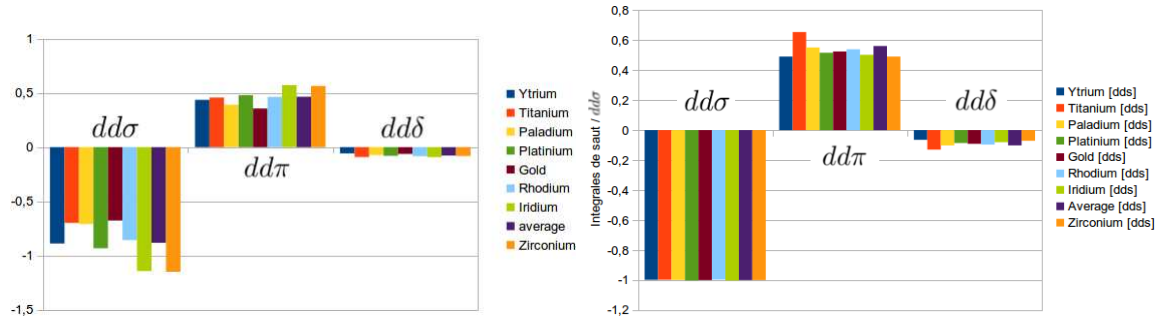


FIGURE 18 – Rapports canoniques tirés des paramètres des métaux de transition FCC tabulés dans [16] : paramètres originaux (gauche) et paramètres normalisés par rapport à $dd\sigma$ (droite).

Si l'on compare ces rapports aux rapports utilisés couramment (8.2) et (8.3), on retrouve les mêmes ordres de grandeur. La transférabilité des paramètres de liaisons fortes rend possible une étude de la stabilité relative des phases FCC et HCP en fonction du remplissage de la bande d (Fig. 19).

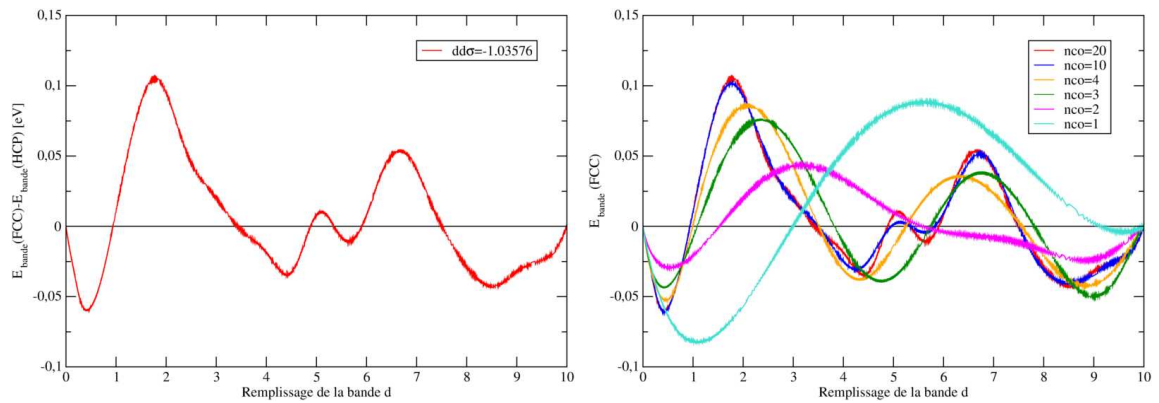


FIGURE 19 – Différence d'énergie de bande entre FCC et HCP en fonction du remplissage de la bande d : stabilité pour un calcul convergé ($nco=20$) (gauche) et convergence en fonction du nombre d'étages de la fraction continue (droite).

La convergence de cette étude en fonction du nombre d'étages de la fraction continue (droite) indique que, même si les tendances sont correctement capturées dès 3 étages (et donc 6 moments), il faut quand même aller bien au-delà, à 10 étages, pour avoir

convergence vers le calcul le plus précis à 20 étages. C'est en accord avec ce qui a déjà été trouvé [17]. Ici, la fraction continue est terminée en utilisant les valeurs asymptotiques des coefficients a_n et b_n de la fraction continue, obtenues grâce au calcul à 20 étages. En d seule, on considère que les métaux de transition ont, en plus du remplissage de la bande d , un électron de type sp , qui n'est pas pris en compte. Si l'on compare les phases données comme étant stables (Fig. 19) à ce qu'on trouve effectivement dans la nature (Fig. 20), on constate que l'accord est bon. On retrouve bien une stabilisation de la phase HCP pour des remplissages de la bande d compris entre 2 et 3 et entre 6 et 7. Cela confirme *a posteriori* le caractère 'universel' d'une paramétrisation en d seule pour les métaux de transition.

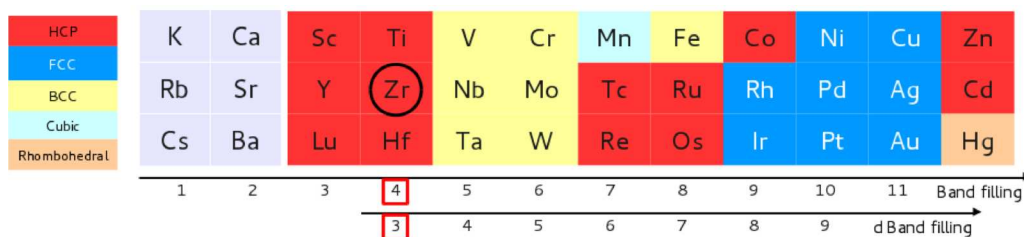


FIGURE 20 – Apparition des différentes phases cristallographiques dans le tableau périodique (pour les métaux de transition).

9 Prise en compte de l'hybridation spd pour le traitement du zirconium en liaisons fortes et perte de généralité

Même si traditionnellement les liaisons fortes sont utilisées en bande d seule pour les métaux de transition, deux raisons nous poussent à développer une méthodologie d'ajustement de potentiel basée sur des liaisons fortes spd. D'une part, ce travail s'inscrit dans la perspective de l'étude du système Zr-H. Traiter le couple métal-covalent en ne prenant pas en compte les orbitales sp du métal est une hypothèse forte. Il semble plus cohérent de considérer des orbitales de même type et donc un couplage entre le covalent et les bandes sp du métal. D'autre part, le zirconium est un métal de transition de début de série, dont les quatre électrons de valence se répartissent sur les orbitales $5s$, $5p$ et $4d$. On s'attend à retrouver des effets d'hybridation spd plus importants que pour des métaux de transition de milieu de série. Or, ce passage à un traitement spd entraîne, comme la prise en compte de la dépendance en distance des intégrales de saut en bande d seule, une perte de généralité. Les paramètres alors dérivés ne permettent plus des études en remplissage comme celles effectuées en bande d seule (cf. figure 19) : il est en effet impossible de les renormaliser par rapport à un seul paramètre.

Tout au long de l'ajustement, les références prises seront issues de calculs DFT. Le code utilisé est Wien2k [18], en utilisant une fonctionnelle de type GGA. C'est un code de type *Full Potential LAPW* (Linear Augmented Plane Waves), cf. paragraphe 5.1 pour de plus amples détails.

L'objet de ce paragraphe est de détailler la méthodologie d'ajustement de potentiel

en liaisons fortes *spd* pour le zirconium pur. La première étape est l'ajustement des paramètres TB à l'équilibre. La deuxième permet la prise en compte de la dépendance en distance du terme de bande et la détermination du terme répulsif. Deux méthodes d'ajustement en distance sont explorées, l'une davantage orientée sur la structure électronique, l'autre favorisant l'énergétique. Une tentative de réconciliation entre ces deux approches clôt ce paragraphe.

9.1 Ajustement à l'équilibre

A l'équilibre, l'ajustement des paramètres de liaisons fortes est fait de manière à privilégier la structure électronique. La grandeur de référence choisie est la structure de bande du zirconium FCC à l'équilibre.

Repartons de l'hamiltonien de liaisons fortes *spd* (7.1). Les paramètres à ajuster sont les niveaux atomiques ϵ_λ et les intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$, en prenant les orbitales *spd* en compte.

Afin de garder un aspect général à notre méthodologie d'ajustement, nous avons fixé des contraintes physiques à nos jeux de paramètres, et en particulier à leur rapport mutuel. En effet, et de façon similaire à ce qui est fait en *d* seule, si l'on compile l'ensemble des paramètres disponibles dans la littérature de référence [16] concernant les métaux de transition de structure FCC, on constate l'existence de rapports canoniques entre les orbitales de même symétrie, comme illustré sur la figure 21. Plus précisément, les intégrales de saut peuvent être divisées en trois groupes. Le premier correspond aux interactions entre orbitales *d*, avec les intégrales de saut *ddσ*, *ddπ* et *ddδ*. Le deuxième regroupe les interactions entre orbitales *s* et *p*, c'est-à-dire les paramètres *ppσ*, *ppπ*, *ssσ* et *spσ*. Le dernier groupe contient les intégrales de saut correspondant à l'hybridation *sp-d*, à savoir *pdσ*, *sdσ* et *pdπ*. Les rapports canoniques *spd* du zirconium sont donnés dans

bande d, paramètre de référence : <i>ddσ</i>	<i>ddπ</i> = −0.53 <i>ddσ</i>	<i>ddδ</i> = 0.10 <i>ddσ</i>
bandes sp, paramètre de référence : <i>ppσ</i>	<i>ppπ</i> = −0.10 <i>ppσ</i>	<i>ssσ</i> = −0.46 <i>ppσ</i>
	<i>spσ</i> = 0.66 <i>ppσ</i>	
hybridation sp-d, paramètre de référence : <i>pdσ</i>	<i>sdσ</i> = 0.74 <i>pdσ</i>	<i>pdπ</i> = −0.30 <i>pdσ</i>

TABLE 1 – Rapports canoniques des intégrales de saut du Zr

le tableau 1. Notons qu'il n'a pas été possible de trouver un seul paramètre permettant d'avoir une paramétrisation canonique complètement transférable à tous les métaux de transition, comme c'est le cas en bande *d* seule (cf. (8.5)). Cela prohibe tout calcul de propriété en remplissage. Pour les trois groupes d'intégrales de saut, celle utilisée comme point de référence est toujours celle de plus grande amplitude. On réduit ainsi le nombre de paramètres à ajuster de 13 (dix intégrales de saut et trois niveaux atomiques : ϵ_d , ϵ_s et ϵ_p) à 6 (trois intégrales de saut et trois niveaux atomiques). Pour le zirconium pur, les valeurs tabulées [16] des niveaux atomiques sont les suivantes :

$$\begin{cases} \epsilon_d &= 10.60 \text{ eV} \\ \epsilon_s &= 14.50 \text{ eV} \\ \epsilon_p &= 18.02 \text{ eV} \end{cases} \quad (9.1)$$

Ces valeurs impliquent que, à l'état d'atome isolé, les quatre électrons du zirconium peupleront la bande *d* qui est la plus basse en énergie : la valeur retranchée au terme de

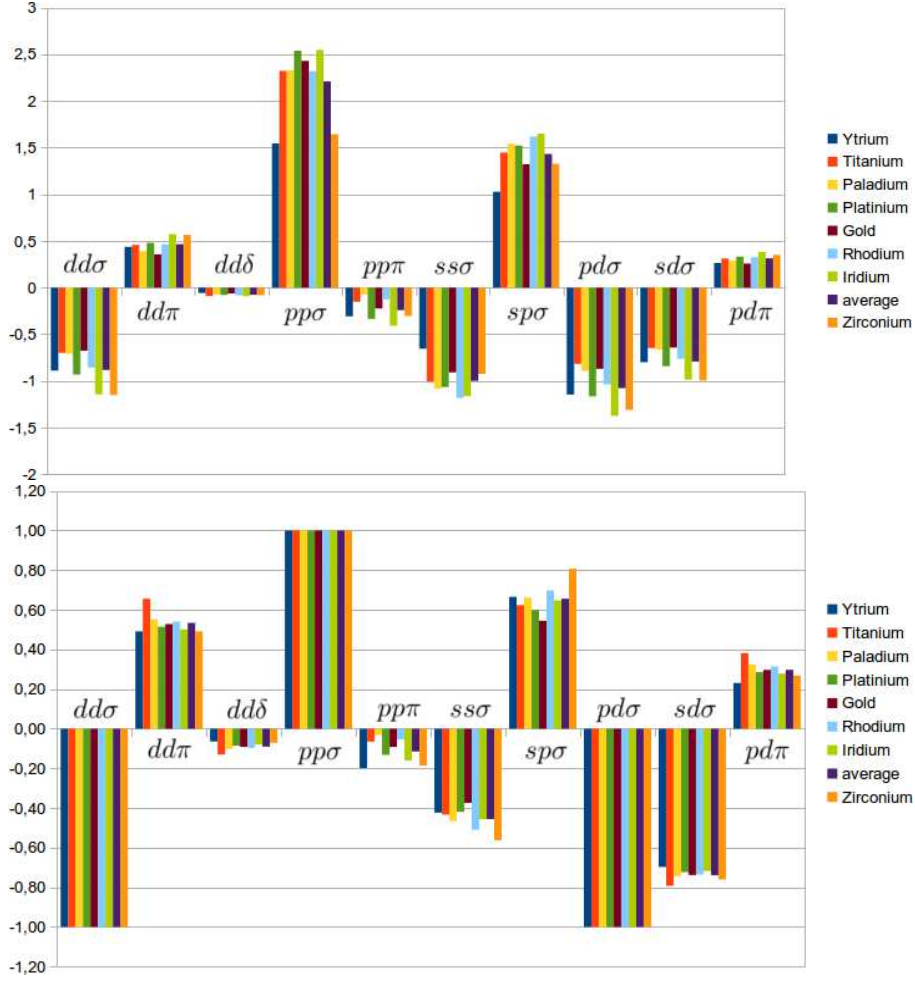


FIGURE 21 – Intégrales de saut originales (haut) et renormalisées en vue de la paramétrisation canonique (bas), où $dd\pi$ et $dd\delta$ sont renormalisées par $dd\sigma$, $pp\pi$, $ss\sigma$ et $sp\sigma$ par $pp\sigma$, et $sd\sigma$ et $pd\pi$ par $pd\sigma$.

bande est donc $-4\epsilon_d$. Ces valeurs indiquent aussi un écart en énergie important entre les bandes p et les bandes s et d . Cet écart implique que les bandes p ne sont pas ou très peu occupées pour du zirconium. Le formalisme de liaisons fortes ne permet alors pas de les traiter de façon complètement satisfaisante [19]. Ces dernières sont prises en compte indirectement au travers de l'hybridation spd mais l'ajustement n'est effectué que sur les 6 bandes de plus basses énergies qui correspondent aux bandes s et d (hybridées p). Ainsi, l'hamiltonien utilisé pour produire les structures de bande issues des différents jeux de paramètres reste un hamiltonien de taille 9×9 , correspondant bien à un traitement spd mais l'ajustement des paramètres ne se fait que sur 6 bandes. On cherche à minimiser, par une méthode de moindres carrés, la différence suivante :

$$\text{Diff} = \sum_k \sum_{\lambda=1}^6 |E_{\lambda}^{DFT}(k) - E_{\lambda}^{TB}(k)|^2 \quad (9.2)$$

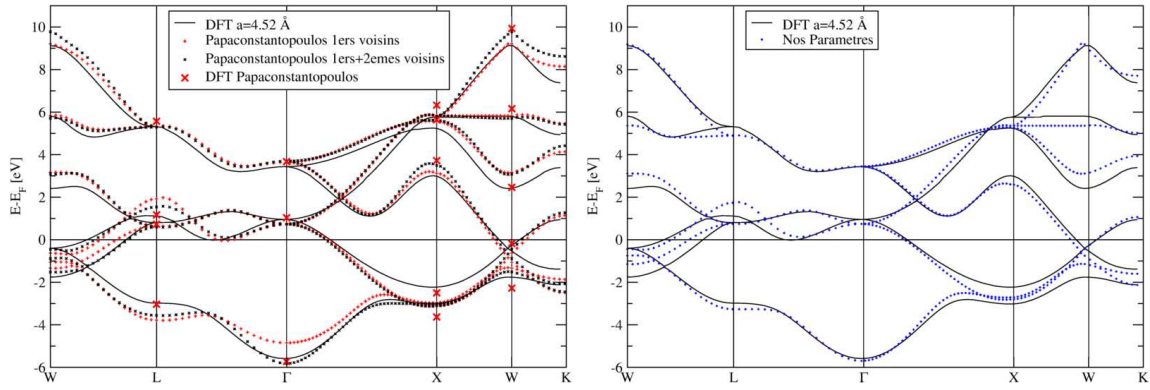
où $E_{\lambda}^{DFT}(k)$ est l'énergie issue du calcul DFT et $E_{\lambda}^{TB}(k)$ celle issue du calcul de liaisons fortes pour une même orbitale λ . Les points k sur lesquels l'ajustement est effectué correspondent au trajet effectué dans la première zone de Brillouin pour obtenir une structure de bandes FCC (Fig. 8). Ces points k sont au nombre de 111.

β	valeur optimisée [eV]	ϵ	valeur optimisée [eV]
$dd\sigma$	-1.03576	ϵ_d	10.60
$pp\sigma$	2.19532	ϵ_s	15.00
$pd\sigma$	1.17878	ϵ_p	20.00

TABLE 2 – Ajustement des paramètres.

La distance interatomique d'équilibre tabulée dans [20] pour du Zr FCC est $r = 3.17$ Å, qui correspond à un paramètre de maille $a = 4.48$ Å. Or, comme souvent en GGA, la valeur d'équilibre calculée en DFT est légèrement supérieure : elle est de $r_0 = 3.20$ Å, correspondant à un paramètre de maille de $a_0 = 4.52$ Å. C'est cette dernière configuration qui est choisie comme référence pour l'ajustement à l'équilibre.

Les valeurs initiales des 6 paramètres de liaisons fortes sont celles tabulées dans [16].

FIGURE 22 – Structures de bande Zr FCC, $r = 3.20$ Å, obtenues en liaisons fortes : paramètres tabulés [16] (gauche) et paramètres ajustés (droite). Comparaison à la DFT.

Elles sont issues d'une paramétrisation aux seconds voisins. La structure de bande obtenue grâce à ces paramètres est présentée figure 22 (gauche), sur laquelle on a aussi testé cette paramétrisation en ne prenant que les paramètres aux premiers voisins. Les quelques points de DFT donnés en référence y sont aussi reportés. Le résultat de notre ajustement est aussi présenté figure 22 (droite), et les valeurs des paramètres sont détaillées dans le tableau 2. Par rapport à la structure de bande calculée avec les paramètres tabulés (aux premiers voisins), l'ajustement effectué sur la structure de bande permet une diminution de l'erreur de 60% par rapport à la DFT. Notre nouvelle paramétrisation est donc conservée par la suite. Outre la structure de bande, elle est utilisée pour reproduire la densité d'états. Une comparaison entre les anciens paramètres aux premiers voisins, les paramètres ajustés et la DFT est présentée figure 22. De façon cohérente aux observations sur la structure de bande, on constate un meilleur accord de la DOS TB avec les calculs DFT suite à l'ajustement.

9.2 Ajustement en distance

L'idée maîtresse de cet ajustement en distance, qui a été développée au paragraphe 7.2.6, est de faire porter la dépendance en distance sur les intégrales de saut. La forme choisie pour les β est :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu}(r) = \beta_{ij}^{\lambda\mu}(r_0) e^{-q\lambda\mu\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} \quad (9.3)$$

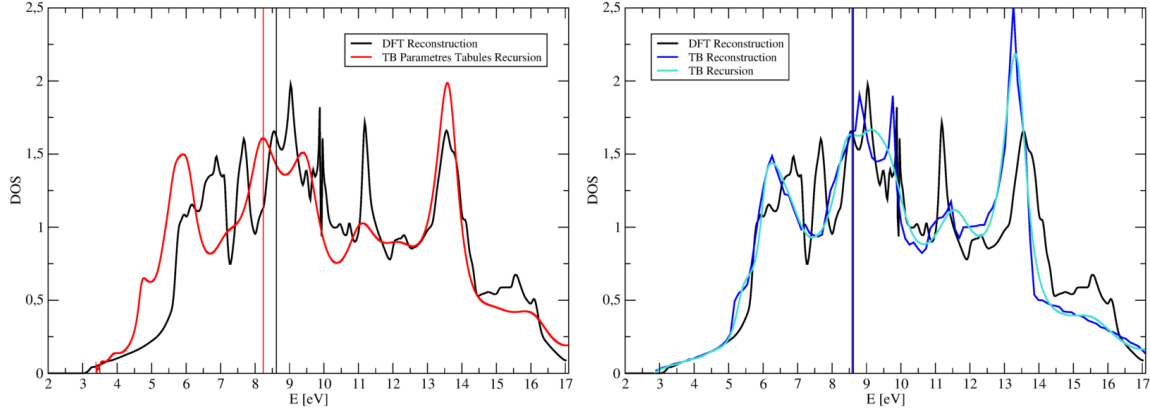


FIGURE 23 – Comparaison des densités d'états obtenues pour du Zr FCC ($a=4.52$ Å) en DFT (noir) et en liaisons fortes basées sur les paramètres tabulés [16] (gauche) et sur les paramètres ajustés (droite, bleu : reconstruction dans l'espace réciproque, bleu clair : récursion). Les niveaux de Fermi correspondants sont aussi indiqués.

Deux ajustements sont ici proposés. Le premier met l'accent sur la structure électronique, le second sur l'énergétique.

9.2.1 Ajustement sur la structure électronique

- **Dépendance en distance du terme E_{bande}**

Pour cette première approche, l'objectif est de garder une structure électronique la meilleure possible en distance. L'ajustement porte sur les intégrales de saut, qui prennent l'allure (9.3). Dans la lignée de la paramétrisation canonique, le choix est fait d'ajuster trois paramètres $q_{\lambda\mu}$: q_d pour les bandes d , q_{sp} pour les bandes sp et q_{spd} pour l'hybridation spd . Ces trois paramètres distincts permettent de dériver des dépendances en distance différentes pour des orbitales n'ayant pas la même extension radiale. On s'attend ainsi à obtenir un amortissement plus fort des orbitales d que des orbitales sp . Pour les déterminer, quatre ajustements des intégrales de saut sont effectués sur des structures de bande FCC, calculées en DFT pour des distances interatomiques variables. Nous voulons dériver un potentiel valable sur une gamme $\pm 10\%$ autour de la configuration d'équilibre, ce qui est cohérent avec une paramétrisation aux premiers voisins seuls. Les quatre configurations choisies correspondent à des distances interatomiques de $r = 2.90, 3.04, 3.32$ et 3.54 Å, c'est-à-dire à des paramètres de maille $a = 4.10, 4.30, 4.70$ et 5.00 Å. Pour chaque configuration, la procédure d'ajustement est identique à celle utilisée à l'équilibre.

Les niveaux atomiques ϵ ne dépendent pas de la distance, et devraient être fixés à leurs valeurs à l'équilibre détaillées au tableau 2. Cependant, cette hypothèse ne peut pas être retranscrite en DFT puisqu'on ne peut pas fixer arbitrairement un paramètre. En DFT, on observe une variation du niveau de Fermi avec la distance. Ce décalage impose de faire varier en distance la référence d'énergie de liaisons fortes pour pouvoir comparer les structures de bande DFT et TB. Il n'a lieu que pour permettre un ajustement sur les calculs DFT, et ne sera pas repris lorsque la paramétrisation ainsi ajustée sera utilisée en distance. Cette variation de référence d'énergie est portée, en liaisons fortes, par le niveau atomique ϵ_d , le plus bas des trois niveaux, qui est décalé suivant la variation du niveau de Fermi DFT. L'hypothèse est faite d'avoir des écarts rigides entre les trois

niveaux atomiques, c'est-à-dire que :

$$\Delta_{sd} = \epsilon_s - \epsilon_d = 4.4 \text{ eV} \text{ et } \Delta_{pd} = \epsilon_p - \epsilon_d = 9.4 \text{ eV} \quad (9.4)$$

sont fixés, quelle que soit la distance interatomique et donc la valeur de ϵ_d .

De ces ajustements, on tire des valeurs moyennes pour les trois paramètres $q_{\lambda\mu}$ détaillés dans le tableau 3 ci-dessous. On peut noter que, comme attendu, les orbitales sp sont

q_d	3.07
q_{sp}	0.25
q_{spd}	4.03

TABLE 3 – Ajustement des paramètres.

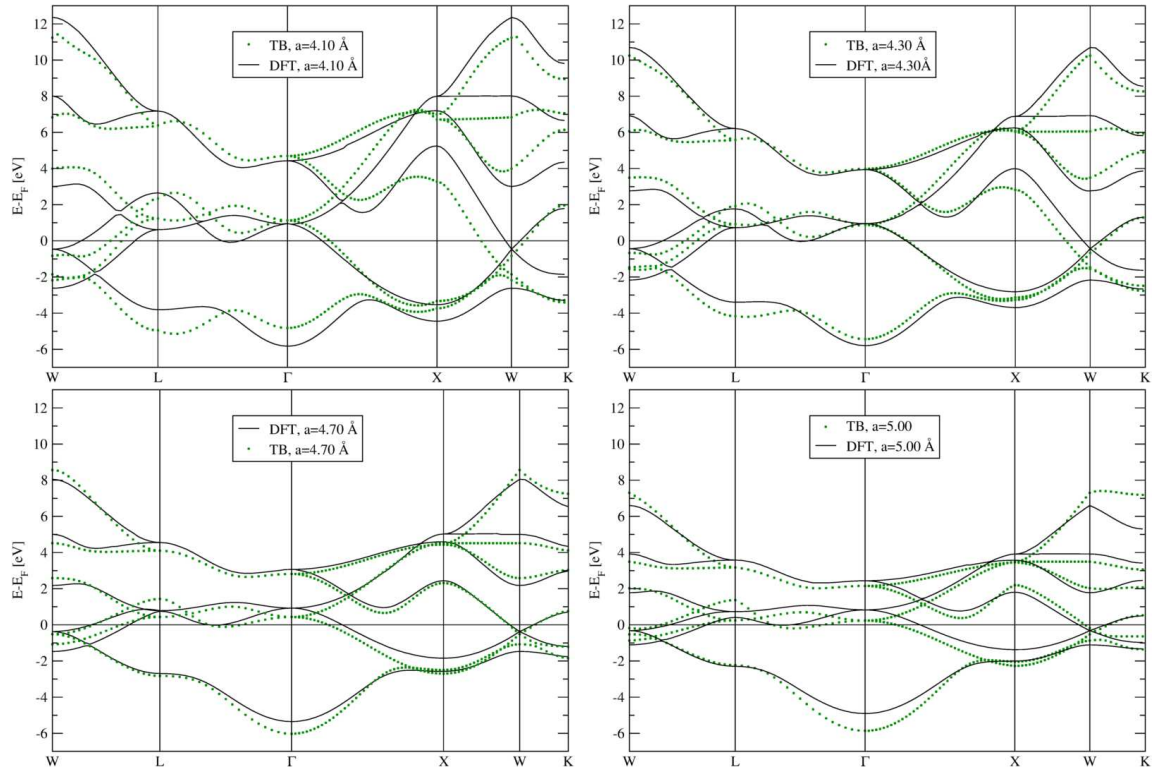


FIGURE 24 – Structures de bande Zr FCC. Comparaison entre DFT et liaisons fortes en fonction du paramètre de maille.

bien moins amorties que les orbitales d . Cependant, cet amortissement est tellement faible qu'il conduit à un rapport $\beta_{sp}(1.1r_0)/\beta_{sp}(r_0) \simeq 0.975$. Outre un sens physique douteux, avoir une valeur si élevée des β_{sp} à la limite du potentiel présume d'une difficulté à traiter des structures de compacités différentes, typiquement de type BCC où les seconds voisins sont à une distance de l'ordre de $1.1r_0$.

Trouver une valeur d'amortissement supérieure pour l'hybridation spd à celle trouvée pour les bandes d nous a de prime abord surpris. Or rien n'implique une valeur intermédiaire pour l'hybridation. La dépendance en distance du recouvrement entre les harmoniques sphériques des orbitales sp et d n'a aucune raison d'être comprise entre celle des orbitales sp et des orbitales d .

Malgré la volonté de conserver une structure électronique la plus précise possible en

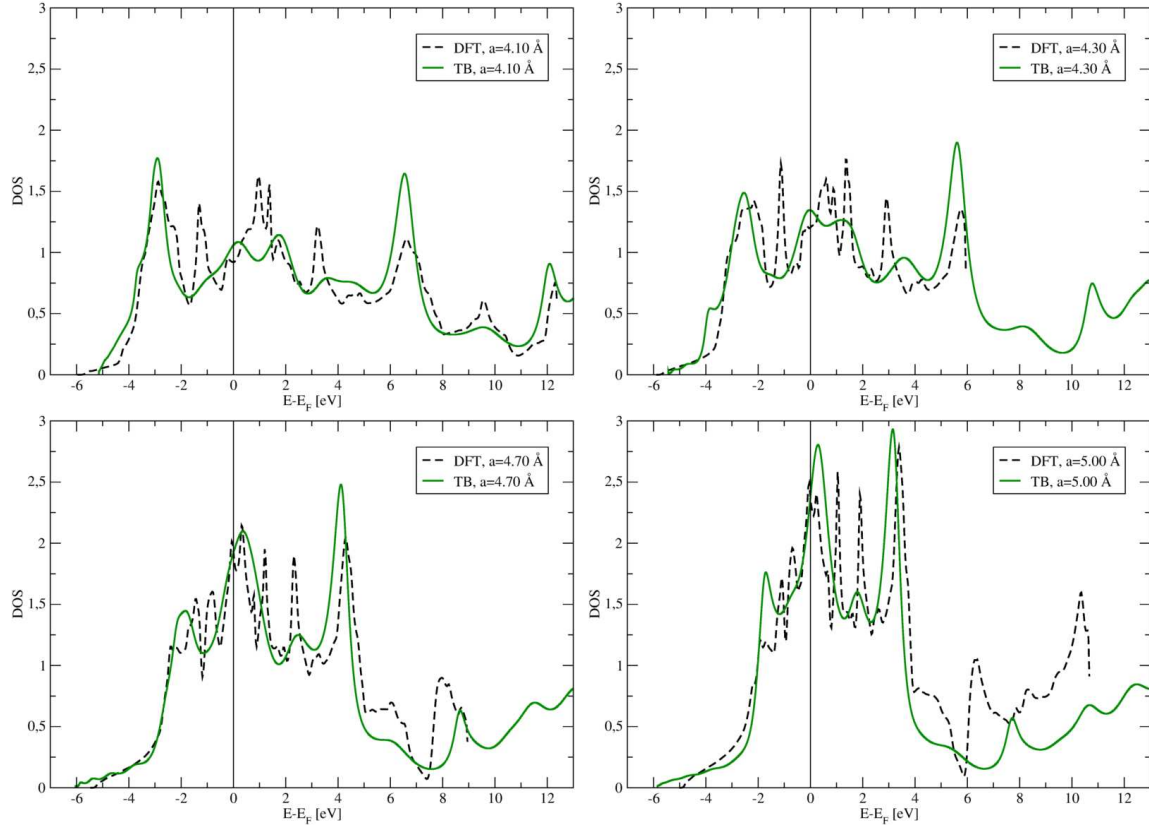


FIGURE 25 – DOS Zr FCC. Comparaison entre DFT et liaisons fortes en fonction du paramètre de maille.

distance, les structures de bande obtenues en distance (Fig. 24) ne restent pas aussi proches de la DFT qu'à l'équilibre (Fig. 22). Pour la valeur extrême en compression ($r = 2.90 \text{ \AA}$, $a = 4.10 \text{ \AA}$), le minimum d'énergie n'est plus trouvé au point Γ mais décalé entre Γ et L , ce qui n'est pas physiquement correct par comparaison aux résultats DFT. La dilatation extrême ($r = 3.54 \text{ \AA}$, $a = 5.00 \text{ \AA}$), elle, n'entraîne pas de non-sens physique. On peut enfin noter le fort impact de la distance interatomique sur la largeur de bande, et donc sur la localisation des électrons en fonction de la distance. Plus les atomes se rapprochent et plus la largeur de bande augmente, ce qui correspond à une moindre localisation des électrons. C'est particulièrement visible sur les densités d'états (Fig. 25). Pour un paramètre de maille de $5 \text{ \AA}$, la partie de la DOS identifiable à la bande d , très dense (DOS moyenne supérieure à 1.5), a une largeur d'environ 6 eV. A l'opposé, pour $a=4.1 \text{ \AA}$, cette zone est bien moins dense (DOS moyenne d'environ 1) et beaucoup plus étendue, sur environ 10 eV.

- **Ajustement du terme répulsif E_{rep}**

Disposant de $E_{bande}(r)$, on peut désormais ajuster le terme répulsif. La référence prise est une courbe d'énergie totale DFT pour du zirconium FCC. Il y a deux paramètres à ajuster : A et p (cf. (7.2)).

L'ajustement est fait sur la même gamme de distance que pour le terme de bande, c'est-à-dire $r_0 \pm 10\%$. Les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous. L'allure du potentiel alors obtenu est comparé à la DFT figure 26, pour une gamme de distance bien supérieure à son strict domaine de validité, matérialisé par r_{inf} et r_{sup} sur

cette figure. On peut noter que le très bon accord du potentiel TB avec les résultats DFT dépasse ce strict domaine de validité. Autant pour des distances interatomiques supérieures à r_{sup} , une déviation entre DFT et potentiel TB apparaît vite, autant l'accord reste pour pour des distance interatomiques bien inférieures à r_{inf} . On pourrait étendre le domaine de validité de sa définition stricte de $\pm 10\%$ r_0 à une définition moins rigoureuse comprise entre -25% et $+10\%$ r_0 .

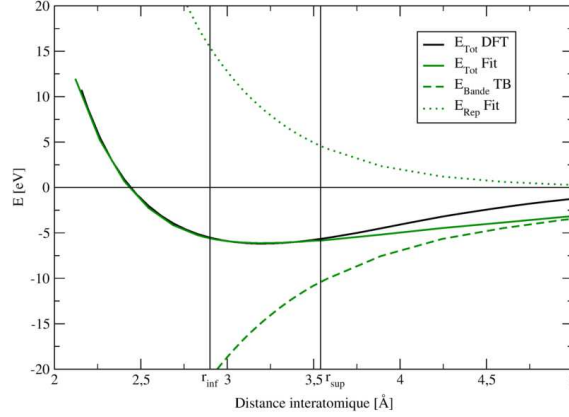


FIGURE 26 – Résultats de l'ajustement en distance du potentiel Zr FCC basé sur la structure électronique.

A	0.733
p	6.07

TABLE 4 – Paramètres ajustés du terme répulsif, ajustement sur la structure électronique.

9.2.2 Ajustement sur l'énergétique

Contrairement à l'ajustement sur la structure électronique, l'ajustement de la dépendance en distance du terme de bande et celui du terme répulsif sont ici simultanés. La dépendance en distance du terme de bande est toujours portée par les intégrales de saut mais en considérant un paramètre q commun aux trois groupes d'intégrales de saut, bien qu'ayant des extensions radiales différentes.

Cet ajustement est fait sur la courbe d'énergie totale DFT pour du zirconium FCC, et trois paramètres sont à déterminer : q , A et p , dont les valeurs sont détaillées dans le tableau 5.

q	2.3
A	0.728
p	5.81

TABLE 5 – Paramètres ajustés sur l'énergétique de la dépendance en distance.

L'allure du potentiel est comparée à la DFT figure 27 pour une gamme de distance bien supérieure à son strict domaine de validité, matérialisé par r_{inf} et r_{sup} sur cette figure.

Là encore, le très bon accord entre potentiel TB et DFT dépasse le strict domaine de validité du potentiel. Contrairement à l'ajustement BS qui permet de gagner du côté des petites distances interatomiques, le potentiel NRG semble reproduire très correctement l'allure de la DFT pour des distances interatomiques comprises entre 2.6 Å et 3.8 Å. Un domaine de validité moins strict du potentiel TB NRG est de $\pm 20\%$ r_0 .

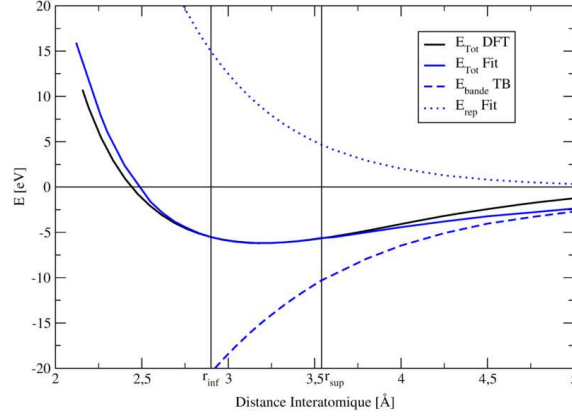


FIGURE 27 – Résultats de l'ajustement en distance du potentiel Zr FCC basé sur l'énergétique.

9.2.3 Raccordement à zéro

Quelle que soit l'approche choisie pour déterminer les paramètres nécessaires à la dépendance en distance, la dernière étape consiste à raccorder le potentiel de façon continue à zéro. Les ajustements ont tous été faits en ne considérant que des interactions aux premiers voisins, et sur une gamme de $\pm 10\%$ autour de la configuration d'équilibre. Le rayon de coupure r_{cut} doit se trouver entre les premiers et les seconds voisins FCC. En FCC, et à l'équilibre, les premiers voisins sont à une distance $d_1 = r_0 = 3.20$ Å et les seconds à $d_2 = \sqrt{2}d_1 = 4.52$ Å ($= a_0$). Comme on ne considère que les interactions aux premiers voisins, le rayon de coupure doit satisfaire :

$$d_1 < r_{cut} < d_2 \iff 3.20\text{Å} < r_{cut} < 4.52\text{Å} \quad (9.5)$$

En reprenant le domaine d'ajustement, de $r_0 \pm 10\%$, (9.5) devient :

$$d_1 \times 1.1 < r_{cut} < d_2 \times 0.9 \iff 3.52\text{Å} < r_{cut} < 4.07\text{Å} \quad (9.6)$$

Ainsi, comme déjà mentionné au paragraphe 7.2.5, garder un potentiel valide pour des distances interatomiques inférieures à r_0 entraîne une réduction de la validité du côté des grandes distances. Ici, on passe de 4.52 Å à 4.07 Å. Cet effet est schématisé figure 28 ci-dessous.

Comme on veut garder un domaine de validité raisonnable en compression pour notre potentiel, r_{cut} est fixé à $1.1 \times r_0 = 3.52$ Å. A une distance $r \simeq 3.50$ Å, quel que soit l'ajustement choisi, le potentiel est loin de s'annuler (cf. figures 26 et 27). Un raccorde-ment polynomial d'ordre 5 est introduit afin de limiter les discontinuités : il porte sur les intégrales de saut et le terme répulsif. Il est effectif sur une gamme de distances comprises entre r_{cut} et $r_{cut} + \delta = r_{poly}$, sachant que (9.6) impose 3.52 Å $< r_{poly} < 4.07$

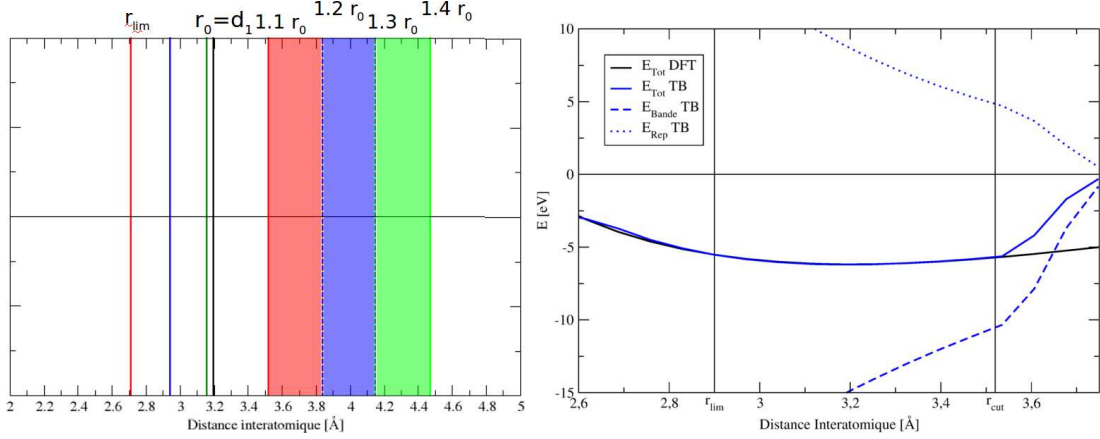


FIGURE 28 – Domaine de validité du potentiel en fonction de r_{cut} (gauche) et impact du raccordement polynomial sur l'allure du potentiel ajusté sur l'énergétique (droite).

Å. Nous avons fixé $r_{poly} = 1.2r_0 = 3.84$ Å. Le champ d'action de ce raccordement est représenté par la zone rouge de la figure 28 (gauche). Ce raccordement polynomial dégrade fortement l'accord entre TB et DFT pour des distances interatomiques supérieures à r_{cut} , tout particulièrement pour l'ajustement énergétique. C'est le prix à payer d'une définition rigoureuse du domaine de validité du potentiel.

Une fois les valeurs de r_{cut} et r_{poly} fixées, on en tire la borne inférieure du potentiel, r_{lim} . Elle correspond à la distance interatomique en-dessous de laquelle les seconds voisins entrent dans la zone de raccordement polynomial. Pour une structure compacte, elle est définie par :

$$r_{lim} = r_{poly} / \sqrt{2} \quad (9.7)$$

Dans le cas présent, $r_{lim} = 2.72$ Å. La figure 28 (droite) donne l'impact de ce raccordement polynomial sur l'allure du potentiel dans le cas de l'ajustement énergétique.

9.3 Essai de réconciliation entre les deux approches

Bien que l'ajustement énergétique ne porte pas d'attention particulière à la structure électronique, nous avons regardé le degré de précision atteint sur les structures de bande et densités d'états en fonction de la distance pour cinq paramètres de maille différents de l'équilibre : 4.10, 4.22, 4.35, 4.82 et 5.00 Å. Ils correspondent à des distances interatomiques de 2.90, 2.98, 3.08, 3.41 et 3.54 Å. Seuls les résultats pour les valeurs extrêmes sont présentés ici ($a=4.10$ et 5.00 Å).

Les structures de bande (Fig. 29) et les DOS (Fig. 30) sont mieux reproduites par la paramétrisation 'structure électronique' que par la paramétrisation 'énergétique', ce qui est cohérent avec les choix faits. Cependant, la paramétrisation énergétique n'est pas si éloignée des résultats DFT. Ces résultats donnent le sentiment que l'hypothèse des niveaux atomiques rigides (cf. (9.4)) dégrade fortement les résultats de structure électronique obtenue grâce à la paramétrisation énergétique. L'effet est particulièrement flagrant aux points Γ des différentes structures de bande : la valeur atteinte par la bande de plus basse énergie, de caractère s , est encore plus décalée avec la paramétrisation énergétique (notée 'NRG') qu'avec la paramétrisation structure électronique (notée 'BS'). Les positions relatives des points Γ et L sont elles conservées.

Pour améliorer les structures de bande et densités d'états de la paramétrisation 'énergé-

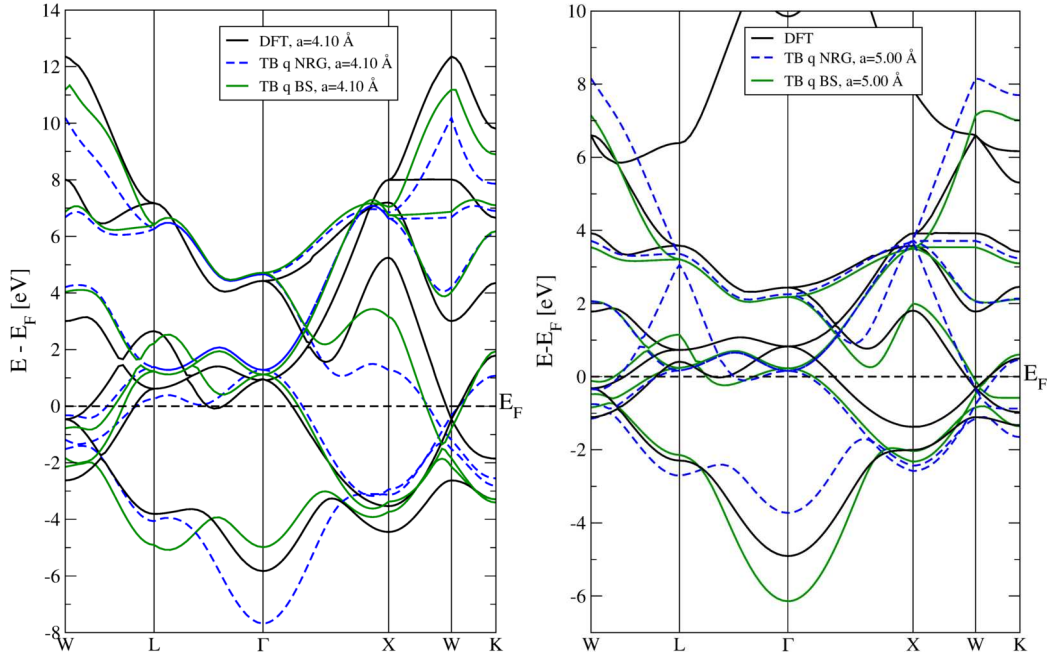


FIGURE 29 – Structure de bande du Zr FCC pour $a=4.10 \text{ \AA}$ (gauche) et $a=5.00 \text{ \AA}$ (droite) : impact de l'ajustement de la dépendance en distance de $E_{\text{bande}}(r)$.

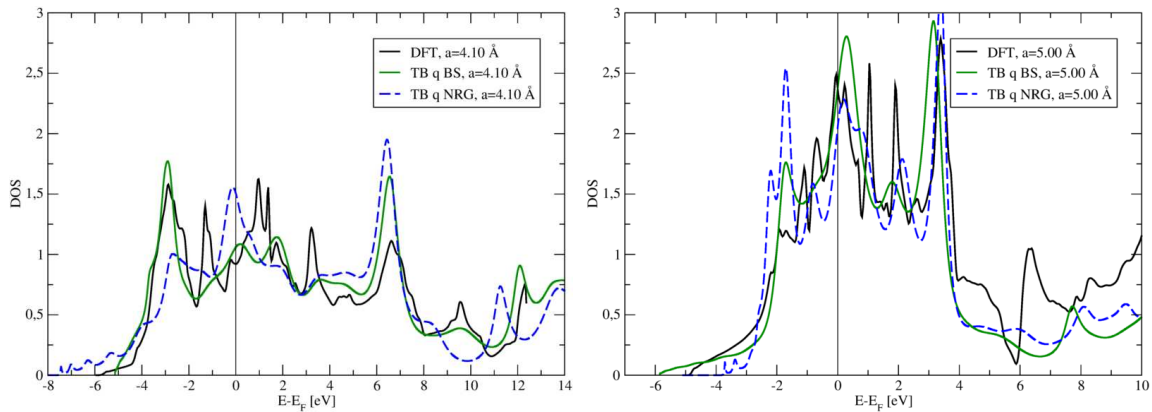


FIGURE 30 – Densité d'états du Zr FCC pour $a=4.10 \text{ \AA}$ (gauche) et $a=5.00 \text{ \AA}$ (droite) : impact de l'ajustement de la dépendance en distance de $E_{\text{bande}}(r)$.

tique', nous avons décalé les niveaux ϵ_p et ϵ_s . L'écart $\Delta_{sp} = 5 \text{ eV}$ est gardé constant : les écarts Δ_{sd} et Δ_{pd} sont décalés simultanément. Ce jeu sur les ϵ_p , ϵ_s permet d'obtenir des structures de bande (Fig. 31) et des densités d'états (Fig. 32) bien meilleures, voire même meilleures que celles obtenues avec la paramétrisation 'structure électronique'.

Les valeurs d'énergie totale et d'énergie de bande prenant en compte les décalages des niveaux ϵ_p et ϵ_s sont comparées à celles trouvées avec les paramétrisations à ϵ fixes (Fig. 33). Ces niveaux atomiques donnent une allure beaucoup plus plate au terme de bande, et le terme répulsif ajusté de façon énergétique n'est plus adapté.

Malheureusement, cette allure si plate du terme de bande ne nous permet pas d'ajuster un terme répulsif de type Born-Mayer (7.2) cohérent. Si ça avait été possible, on aurait alors pu définir un potentiel hybride, permettant d'avoir une bonne précision à la fois sur la structure électronique et l'énergétique grâce à des niveaux variables.

On peut enfin noter que la variation des niveaux atomiques de la paramétrisation NRG (Fig. 34) en fonction de la distance semble être dirigée par une répartition électronique au

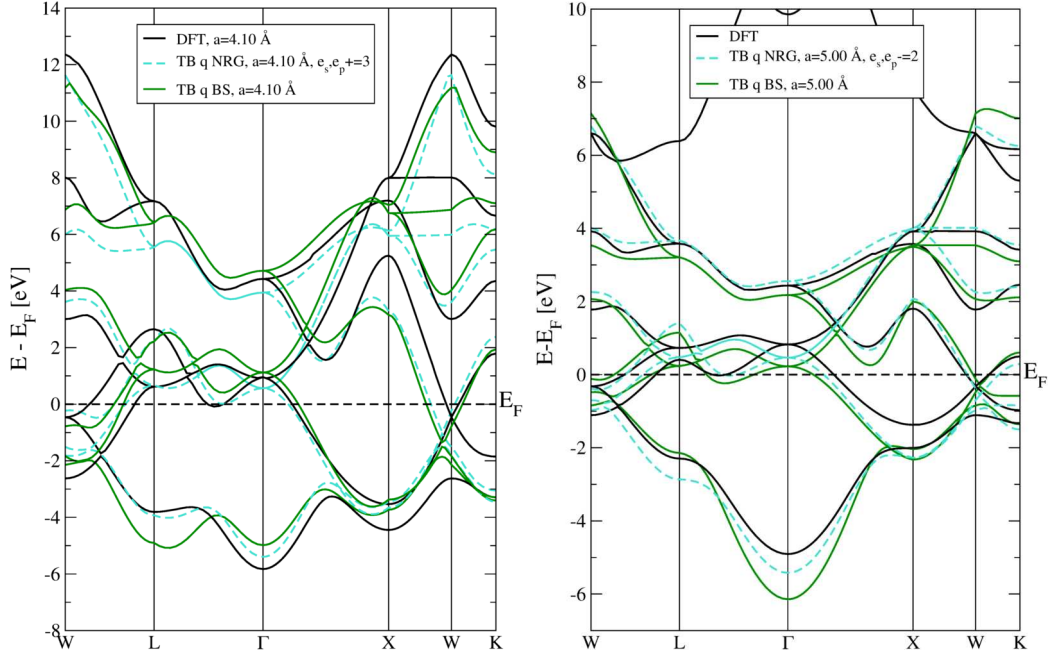


FIGURE 31 – Impact de la correction des niveaux ϵ_s et ϵ_p sur la structure de bande pour $a = 4.10$ Å (gauche) et $a = 5.00$ Å (droite).

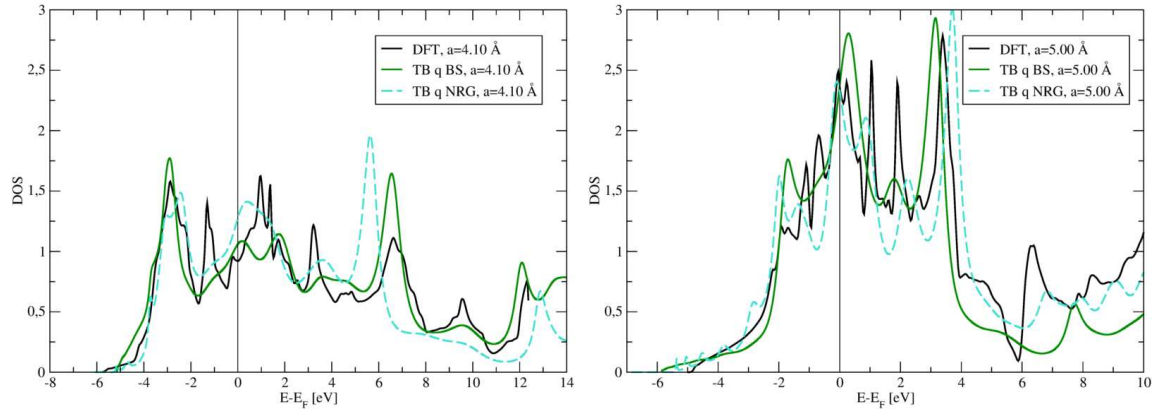


FIGURE 32 – Impact de la correction des niveaux ϵ_s et ϵ_p sur la densité d'états pour $a = 4.10$ Å (gauche, $\epsilon_s = \epsilon_s + 3 = 18$ eV, $\epsilon_p = \epsilon_p + 3 = 23$ eV) et $a = 5.00$ Å (droite, $\epsilon_s = \epsilon_s - 2 = 13$ eV, $\epsilon_p = \epsilon_p - 2 = 18$ eV).

sein du Zr d'environ 2.9 électrons sur la bande d et 1.1 sur la bande sp . Cette répartition est conservée en distance avec la paramétrisation BS, même si les niveaux atomiques sont constants. La variation des niveaux atomiques en distance permet de retrouver cette répartition de charge avec la paramétrisation énergétique, qui n'est pas conservée à niveaux atomiques constants. Ainsi, l'adaptation de l'ajustement 'énergétique' pour une bonne reproduction de la structure électronique peut être assurée par un décalage des niveaux atomiques régi par une règle de neutralité par orbitale d et sp .

Même si nous n'avons pas réussi à réconcilier les ajustements 'électronique' et 'énergétique', nous disposons à présent de deux potentiels pour le Zr pur, ajustés sur des résultats DFT pour une structure FCC. L'un privilégie la structure électronique tandis que l'autre est orienté énergétique. Cependant, l'objectif de cette thèse est de s'intéresser

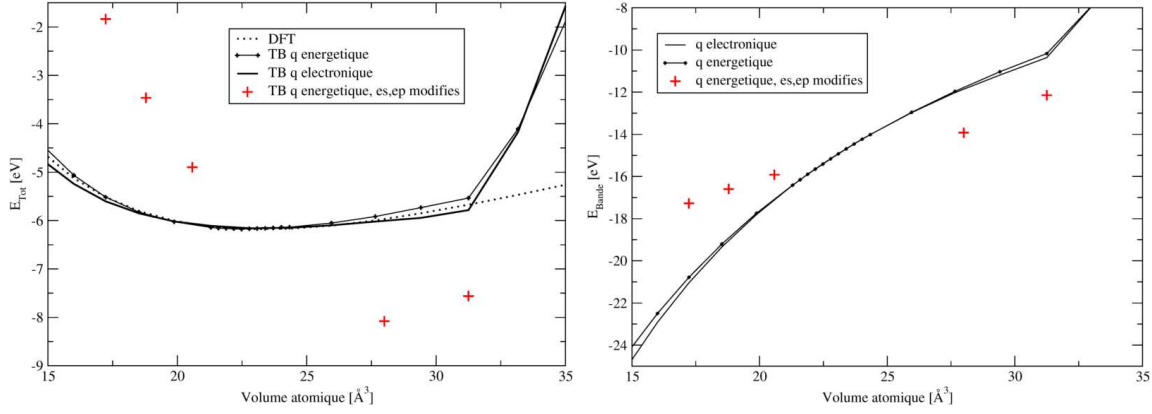


FIGURE 33 – Impact du décalage des niveaux ϵ_s et ϵ_p sur l'énergie totale (gauche) et l'énergie de bande (droite).

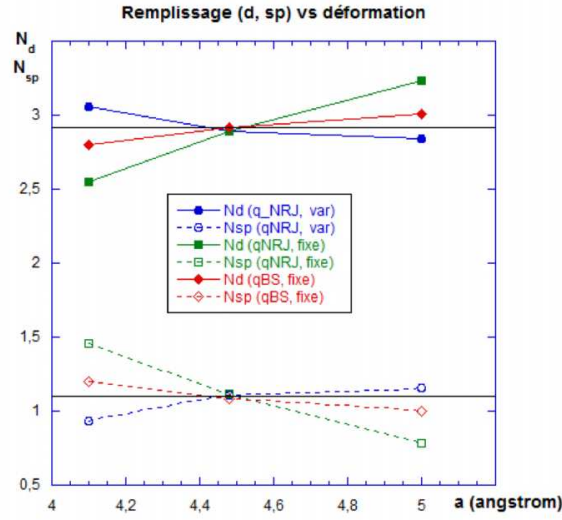


FIGURE 34 – Evolution des remplissages électroniques sp (pointillés) et d (courbes continues) du Zr pur en distance : impact de la paramétrisation et du décalage des niveaux ϵ_s et ϵ_p (paramétrisation énergétique à niveaux atomiques fixes (vert), à niveaux variables (bleu) et paramétrisation structure électronique à niveaux fixes (rouge)).

au système Zr-H. Il faut donc étendre l'utilisation de la méthodologie développée dans le cas 'simple' du Zr spd à ce système métal-covalent.

10 Extension de la méthodologie au système Zr-H

De même que, pour présenter les liaisons fortes, il était plus simple de partir du cas d'une bande non-dégénérée avant de généraliser au cas spd , on complexifie ici la méthodologie de développement de potentiel basé sur des liaisons fortes spd en passant du Zr pur au système Zr-H. Les étapes pour y arriver sont analogues à celles de la dérivation du potentiel pour Zr. Tout d'abord, les choix faits pour le développement du potentiel Zr-H sont décrits, en suivant la liste des questions à trancher détaillées pour le Zr pur (paragraphe 7.2). L'ajustement des paramètres est ensuite présenté, à la distance d'équilibre puis en variant la distance interatomique.

10.1 Choix faits pour le développement d'un potentiel Zr-H en liaisons fortes *spd*

Cette partie détaille les choix faits pour la description du système Zr-H par un potentiel basé sur des liaisons fortes *spd*. La nécessité de ces différents choix a été exposée au paragraphe 7.2 dans le cas du Zr pur, et restent les mêmes. Ici sont brièvement données les réponses choisies pour Zr-H, qui sont très similaires à celles apportées dans le cas du Zr pur. En revanche, la prise en compte de deux espèces chimiques distinctes entraîne de nouvelles questions sur la paramétrisation de ce système (paragraphe 5.2.3), qui sont elles détaillées puisque nouvelles.

10.1.1 Allure du potentiel

Comme pour le Zr pur, le choix est fait de ne pas utiliser les liaisons fortes 'Total Energy' mais de décomposer l'énergie totale en deux termes, l'un répulsif et l'autre dit de bande. Ce dernier est toujours traité en liaisons fortes, et le terme répulsif reste de la forme d'un potentiel de paire de type de Born-Mayer. Le potentiel s'écrit alors :

$$E_{tot}(r) = E_{rep}(r) + E_{bande}(r)$$

$$= \sum_{i \neq j} A e^{-p \left(\frac{r_{ij}^{Zr-Zr}}{r_0} - 1 \right)} + \sum_{i \neq j} A' e^{-p' \left(\frac{r_{ij}^{Zr-H}}{r'_0} - 1 \right)} + \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \quad (10.1)$$

où les paramètres du terme répulsif propre au système Zr-H, A' et p' , doivent être ajustés. C'est le traitement classique d'un terme répulsif. Les points suivants portent sur les choix à faire concernant la paramétrisation des liaisons fortes afin de pouvoir calculer la densité d'états $n(E)$ du système Zr-H, avec les niveaux atomiques, intégrales de saut et dépendances en distance correspondants.

10.1.2 Balance entre structure électronique et énergétique

Dans le cas du Zr pur, quel que soit le point fort choisi, la paramétrisation à l'équilibre a été dérivée sur une structure de bande. La balance s'est faite lors de l'ajustement en distance, où l'ajustement dit électronique a été effectué sur les structures de bande pour différents paramètres de mailles alors que l'ajustement dit énergétique a été réalisé sur une courbe d'énergie totale en fonction de la distance interatomique.

Dans le cas du Zr-H, on s'attend à une moins bonne reproduction de la structure électronique que pour Zr pur. Le système à traiter en liaisons fortes est plus complexe, et les approximations risquent d'avoir un impact plus important. Cependant, les liaisons fortes sont utilisées avec succès pour traiter des couplages métaux de transitions-covalent, comme dans le cas des carbures et des nitrures. Ainsi, on pense être en mesure de conserver une bonne connaissance de la structure électronique, au moins à la distance d'équilibre.

Pour le système ZrH, les paramètres à déterminer portent ici sur des interactions entre bande *s* de l'hydrogène et bandes *spd* du zirconium : on peut s'attendre à ce que le paramètre q_{sp} ait un rôle important. Des deux ajustements en distance du zirconium, seul celui orienté structure électronique a donné un paramètre de dépendance en distance

peu physique pour les orbitales sp , à savoir $q_{sp} = 0.25$. On s'en est affranchi en passant à un ajustement énergétique. On choisit donc de procéder pour Zr-H à un ajustement en distance de façon énergétique sur une courbe d'énergie totale en fonction de la distance interatomique issue de calculs DFT.

A l'équilibre, on peut prendre comme référence la structure de bande ou la densité d'états, qui correspond à une structure électronique intégrée sur la première zone de Brillouin. Les deux voies seront explorées pour l'ajustement des paramètres ZrH. Comparer les ajustements sur la structure de bande et sur la densité d'états à l'équilibre permettra de voir si les paramètres obtenus diffèrent beaucoup et de choisir la paramétrisation qui permet le meilleur compromis entre énergétique et structure électronique.

10.1.3 Choix de la structure de référence

Le potentiel dérivé ici est la cheville ouvrière de la modélisation et de l'étude à l'échelle atomique du système ZrH. En effet, il constitue le modèle énergétique permettant une exploration du diagramme de phases Zr-H grâce à des approches thermodynamiques de type Monte-Carlo, décrites au paragraphe 4.1.2. Il doit permettre une description de l'hydrogène dissous dans la matrice de zirconium et de phases d'hydrures connues, telles les phases γ , δ , ... Ces pré-requis exigent du potentiel une transférabilité à la fois géométrique et stœchiométrique.

Les liaisons fortes sont connues pour leur transférabilité structurale, et devraient permettre de remplir cette condition. Pour la stœchiométrie, la phase la plus dense en hydrogène est une phase ϵ de composition ZrH_2 , représentée figure 35.

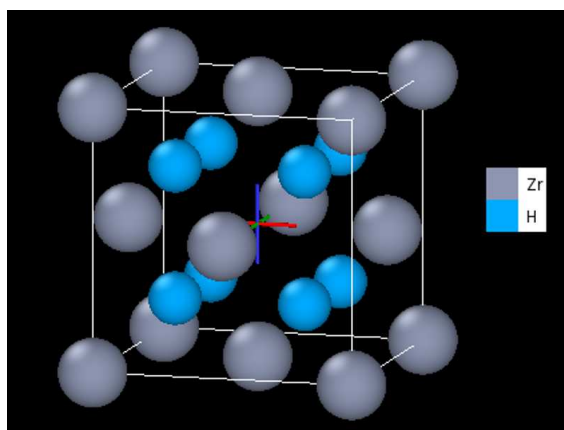


FIGURE 35 – Structure de l'hydrure δ ($=\text{ZrH}_2$).

C'est cette phase qui est retenue comme structure de référence pour l'ajustement des paramètres. Elle est la plus simple des phases d'hydrures, ce qui assure une reconstruction de la structure de bande en liaisons fortes à portée de main.

10.1.4 Que traiter en liaisons fortes sachant que deux espèces chimiques sont présentes ?

Commençons par rappeler l'allure de l'hamiltonien de liaisons fortes :

$$H = \sum_{i,n,\lambda} p_i^n |\phi_i^\lambda\rangle (\epsilon_0^\lambda + \alpha_\lambda) \langle \phi_i^\lambda| + \sum_{i,j \neq i,n,m,\lambda,\mu} p_i^n p_j^m |\phi_i^\lambda\rangle \beta_{ij}^{\lambda\mu} \langle \phi_j^\mu| \quad (10.2)$$

Dans le cas du Zr pur, les ϵ_λ correspondaient aux niveaux atomiques des trois orbitales s , p et d du métal, et les intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ décrivaient les interactions entre sites voisins. Désormais, cet hamiltonien contient, en plus des paramètres du Zr pur, un niveau atomique pour la bande s de l'hydrogène ϵ_H , des intégrales de saut quantifiant l'interaction H-H et des intégrales de saut représentant l'interaction Zr-H.

Nous faisons dans ce travail l'hypothèse de négliger les interactions H-H. De fait, la structure ZrH₂ (Fig. 35), choisie comme référence, correspond à la phase la plus dense en hydrogène. Or, pour cette phase, nos calculs DFT donnent comme paramètre de maille d'équilibre $a_0 = 4.82$ Å, ce qu'on retrouve aussi dans la littérature [21]. Ainsi, même dans la phase la plus dense en hydrogène que ce potentiel aura à traiter, les atomes d'hydrogène sont séparés d'une distance de 2.41 Å. Sachant qu'au sein de la molécule H₂, les atomes sont distants d'environ 0.7 Å, on a considéré que les interactions H-H sont négligeables pour ce travail. Comme l'indiquent Skinner et Pettifor [22], les intégrales de saut d'une interaction H-H sont négligeables au-delà de trois distances interatomiques de H₂. Nous sommes bien au-delà ici.

De plus, comme la phase ZrH₂ est celle retenue comme référence pour l'ajustement des paramètres, elle sera un bon test pour vérifier la validité de l'hypothèse faite sur les interactions H-H. Si même dans le cas du ZrH₂ cette hypothèse est raisonnable et conduit à des résultats satisfaisants, sa validité sera assurée pour des phases d'hydrures de moindre teneur en hydrogène.

Finalement, les paramètres de liaisons fortes à ajuster ici sont les intégrales de saut décrivant les interactions entre zirconium et hydrogène, et un niveau atomique pour l'hydrogène ϵ_H . Pour plus de clarté, les intégrales de saut ZrH sont notées avec des 'primes' : $sd\sigma'$, $sp\sigma'$ et $ss\sigma'$.

Nul besoin de réajuster des intégrales de saut pour l'interaction Zr-Zr, puisque ce travail a déjà été fait et que la phase ZrH₂ correspond à des distances interatomiques comprises dans le domaine de validité du potentiel Zr pur. En effet, au sein de la phase ZrH₂, les atomes de zirconium premiers voisins sont distants de 3.41 Å, et le potentiel Zr pur est valable pour des distances interatomiques comprises entre $3.20 \pm 10\%$ Å. Pour l'ajustement en distance du ZrH, la stratégie adoptée est l'ajustement énergétique. Ainsi, la paramétrisation utilisée pour le Zr pur est celle dite énergétique, dérivée au paragraphe 9.2.2 et dont les paramètres sont rappelés dans le tableau 6 ci-dessous.

$dd\sigma$	-1.03576	ϵ_d	10.60	A	0.728
$pp\sigma$	2.19532	ϵ_s	15.00	p	5.81
$pd\sigma$	1.17878	ϵ_p	20.00	q	2.30

TABLE 6 – Rappel des paramètres du potentiel Zr pur énergétique.

Ces paramètres Zr pur sont utilisés pour ajuster les paramètres ZrH, et ces deux structures ont des paramètres de maille d'équilibre (et donc des distances interatomiques)

différents, respectivement 4.52 et 4.82 Å en DFT. Pour l'ajustement du ZrH à l'équilibre, les paramètres pris pour le Zr seront hors-équilibre, ce qui n'est pas anodin. D'une part, en tentant de réconcilier structure électronique et énergétique (cf. paragraphe 9.3), on a observé que la paramétrisation énergétique du Zr pur permet de meilleurs résultats électroniques si les niveaux ϵ_s et ϵ_p sont déplacés par rapport à leurs valeurs à l'équilibre. D'autre part, il est possible d'avoir des transferts de charges entre hydrogène et zirconium. En liaisons fortes, les transferts de charges sont traditionnellement reproduits en déplaçant les niveaux atomiques. Ces deux points nous incitent à rendre possible une variation des niveaux ϵ_s , ϵ_p du Zr lors de l'ajustement des paramètres ZrH. Ils seront certes variables mais l'écart $\Delta_{sp} = \epsilon_p - \epsilon_s = 5$ eV sera gardé constant.

10.1.5 Définition du rayon de coupure

Le passage du Zr pur au Zr-H entraîne des modifications sur la définition du rayon de coupure, qui va désormais dépendre de l'espèce chimique présente au site atomique i :

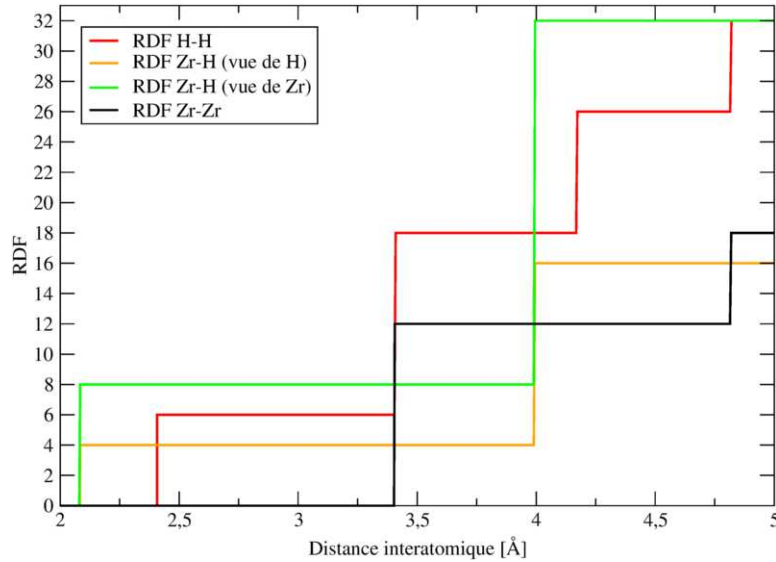


FIGURE 36 – Fonction de distribution radiale des atomes du ZrH₂ pour un paramètre de maille $a=4.82$ Å (paramètre d'équilibre DFT).

- si le site i est un atome d'hydrogène, seules les interactions aux premiers voisins, occupés par des atomes de zirconium, sont prises en compte. En effet, les seconds voisins sont des atomes d'hydrogène (Fig. 36), et on néglige ici les interactions H-H. Comme on souhaite dériver une paramétrisation aux premiers voisins, le rayon de coupure lié à l'hydrogène doit être fixé entre :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a_0^{\text{ZrH}_2} < r_{\text{cut}}^H < \frac{a_0^{\text{ZrH}_2}}{2} \quad (10.3)$$

où $\frac{a_0^{\text{ZrH}_2}}{2}$ correspond à la distance des premiers voisins hydrogène. Cependant, les interactions H-H sont complètement négligées : l'entrée des atomes d'hydrogène dans le champ du potentiel n'entraîne *de facto* pas la prise en compte de nouveaux atomes, puisqu'ils sont 'invisibles'. Les seconds voisins qui ont un impact sont les

seconds voisins de type Zr. Le rayon de coupure lié à l'hydrogène doit finalement satisfaire :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a_0^{\text{ZrH}_2} < r_{\text{cut}}^H < \frac{\sqrt{11}}{4}a_0^{\text{ZrH}_2} \quad (10.4)$$

où $\frac{\sqrt{11}}{4}a_0^{\text{ZrH}_2}$ est la distance des deuxièmes voisins de type Zr.

- si le site i est un atome de zirconium, les interactions aux premiers voisins (Zr-H) et aux seconds voisins (Zr-Zr) sont prises en compte (Fig. 36). Le rayon de coupure lié au zirconium est limité par le domaine de validité du potentiel Zr pur, qui s'étend de 2.98 à 3.52 Å. On a ainsi :

$$\frac{a_0^{\text{ZrH}_2}}{\sqrt{2}} < r_{\text{cut}}^{\text{Zr}} \leq 3.52 \text{ Å} \quad (10.5)$$

Les deuxièmes voisins hydrogène vus d'un site zirconium sont à une distance interatomique de $\frac{\sqrt{11}}{4}a^{\text{ZrH}_2}$, qui ne doivent pas rentrer dans le champ du potentiel. En conclusion, pour la modélisation de ZrH₂, reprendre le potentiel dérivé en Zr pur impose les bornes de validité du potentiel. Notre potentiel ZrH₂ sera en toute rigueur valable pour des paramètres de maille tels que :

$$4.07 \text{ Å} \leq a^{\text{ZrH}_2} \leq 5.00 \text{ Å} \quad (10.6)$$

10.1.6 Dépendance en distance

Les intégrales de saut décrivant l'interaction Zr-H, à savoir $sd\sigma'$, $sp\sigma'$, $ss\sigma'$, doivent être ajustées en distance. On reprend la forme classique de la dépendance en distance des intégrales de saut, déjà choisie dans le cas du Zr pur (paragraphe 7.2.6), à savoir :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu'}(r) = \beta_{ij}^{\lambda\mu'}(r'_0) e^{-q'_{\lambda\mu} \left(\frac{r}{r'_0} - 1 \right)} \quad (10.7)$$

où $r'_0 = 2.09 \text{ Å}$ est la distance d'équilibre Zr-H correspondant à un paramètre de maille de 4.82 Å.

Le choix est fait d'ajuster cette dépendance en distance de façon dite 'énergétique', qui consiste à l'ajustement simultané de la dépendance en distance des intégrales de saut et du terme répulsif sur une courbe d'énergie totale issue de calculs DFT.

Comme pour l'ajustement énergétique du Zr pur (paragraphe 9.2.2), un seul paramètre, noté q_{ZrH} , sera ajusté.

10.2 Ajustement du potentiel ZrH

L'ajustement des paramètres pour le potentiel ZrH porte sur les 7 nouveaux paramètres : ϵ_H , $sd\sigma'$, $sp\sigma'$, $ss\sigma'$, q'_{ZrH} , A' et p' . A l'équilibre, l'ajustement est fait sur la structure électronique (structure de bande et densité d'états). L'ajustement en distance, qui donne la dépendance en distance des β' et le nouveau terme répulsif, est lui effectué sur une courbe d'énergie totale issue de calculs DFT. La procédure choisie pour le potentiel ZrH correspond à celle nommée 'ajustement énergétique' dans le cas du Zr pur.

10.2.1 A l'équilibre

Notons que, dans ce qui suit, la référence d'énergie prise pour les calculs liaisons fortes est $4\epsilon_H + 2\epsilon_d$ alors qu'elle était $4\epsilon_d$ en Zr pur. La motivation de ce choix est que, pour la configuration de référence, les 6 électrons de ZrH_2 vont occuper les niveaux les plus bas en énergie (et $\epsilon_H < \epsilon_d$).

Ajustement sur la structure de bande

La structure de bande du ZrH_2 comporte logiquement plus de bandes que celle du Zr pur avec la prise en compte des atomes d'hydrogène. Comme en Zr pur, les trois bandes d'énergies les plus hautes se rapprochent des bandes p , hybridées. Leur influence est considérée de façon indirecte, grâce à l'hybridation. Cependant, ces bandes sont moins distantes des autres qu'en Zr pur, et coupent des bandes qui ont une autre signature. Ainsi, pour ajuster les paramètres sur des bandes plus clairement identifiées, on réduit la portion de la structure de bande utilisée. L'ajustement des paramètres est fait sur le chemin $L-\Gamma-X$ sur les sept bandes d'énergies les plus basses, en cherchant à minimiser, par une méthode de moindres carrés, la différence suivante :

$$\text{Diff} = \sum_k \sum_{\lambda=1}^7 |E_{\lambda}^{DFT}(k) - E_{\lambda}^{TB}(k)|^2 \quad (10.8)$$

où $E_{\lambda}^{DFT}(k)$ est l'énergie issue du calcul DFT et $E_{\lambda}^{TB}(k)$ celle issue du calcul de liaisons fortes pour une même orbitale λ .

Le résultat de cet ajustement est présenté figure 37, qui dénote d'un très bon accord entre la structure de bande DFT et celle reconstruite en liaisons fortes. Les paramètres

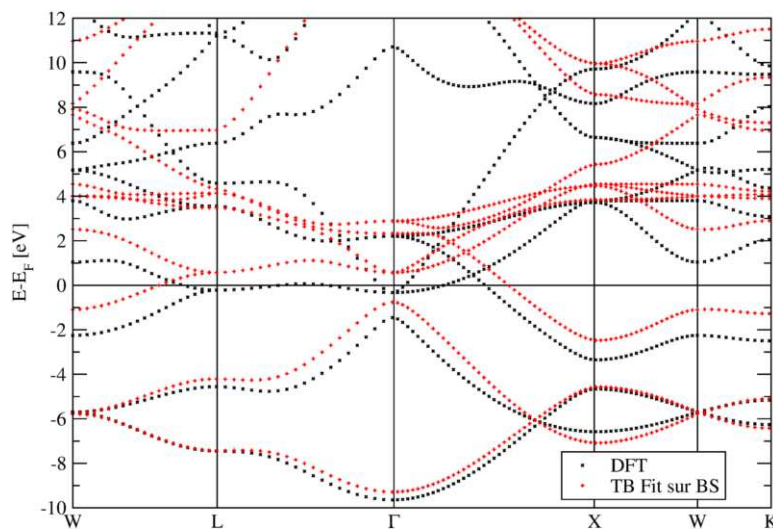


FIGURE 37 – Structure de bande du ZrH_2 pour un paramètre de maille $a=4.82 \text{ \AA}$: DFT vs. reconstruction liaisons fortes (notée TB) avec les paramètres ajustés.

issus de cet ajustement sont détaillés dans le tableau 7.

ϵ_H	8.04646 eV	$sd\sigma'$	1.57392
$\epsilon_s(Zr)$	13.00 eV	$sp\sigma'$	1.64960
$\epsilon_p(Zr)$	18.00 eV	$ss\sigma'$	-1.13227

TABLE 7 – Paramètres ZrH ajustés à l'équilibre sur la structure de bande, avec le niveau d du Zr constant ($\epsilon_d(Zr) = 10.60$ eV).

Avec ces nouveaux paramètres, on veut comparer la DOS obtenue en liaisons fortes à celle issue de la DFT, ce qui est fait figure 38. Malgré une très bonne reproduction de la

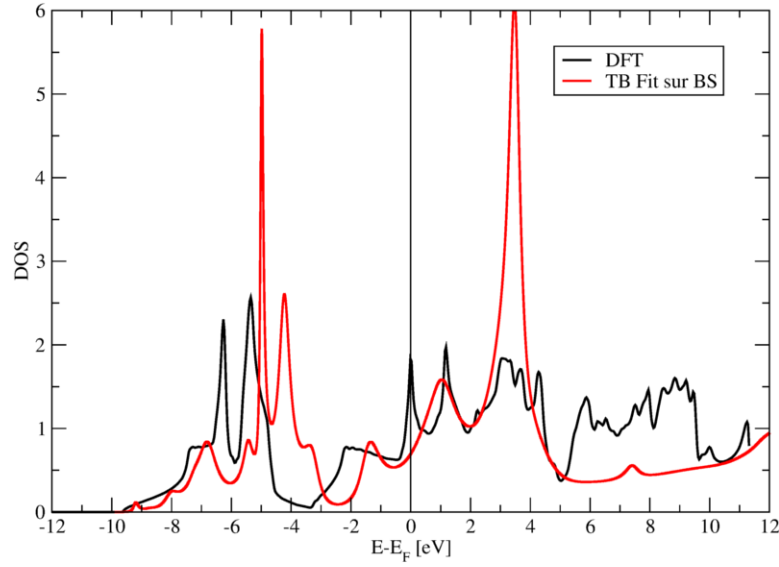


FIGURE 38 – Densité d'états du ZrH_2 pour un paramètre de maille $a=4.82$ Å : DFT vs. reconstruction liaisons fortes (notée TB) avec les paramètres ajustés sur la structure de bande.

structure de bande (cf. Fig. 37), ces paramètres ajustés ne nous permettent pas d'avoir le même degré de précision sur la DOS. Cette différence, surprenante, laisse supposer que le chemin couvert par la structure de bande, partiel, ne capture pas l'intégralité des subtilités de la première zone de Brillouin. La DOS, qui correspond à l'intégration de la structure de bande sur toute la première zone de Brillouin, a des pics très décalés. Tout en souhaitant garder une bonne connaissance de la structure électronique, on veut aussi avoir une bonne énergétique. A choisir entre meilleure structure de bande et meilleure DOS, la dernière nous paraît être la grandeur à favoriser. En effet, la relation entre DOS et énergétique intervient *via* le niveau de Fermi : elle est plus directe que celle entre structure de bande et énergétique. C'est pourquoi on procède à un nouvel ajustement à l'équilibre des paramètres Zr-H sur la DOS.

Ajustement sur la densité d'états

Pour ajuster les paramètres ZrH sur la DOS, il faut choisir comment déterminer l'erreur faite, à paramétrisation donnée, sur la DOS. La référence est la DOS issue de calculs DFT, pour du ZrH_2 avec un paramètre de maille d'équilibre $a_0 = 4.82$ Å. Les calculs DFT donnent un pas d'énergie ΔE^{DFT} . La DOS liaisons fortes est calculée dans l'espace direct, en faisant appel à l'algorithme de récursion. Ainsi, pour chaque pas d'énergie DFT

E_i , on calcule la valeur absolue de la différence entre la DOS DFT et la valeur moyenne de la DOS liaisons fortes entre $E_i - \Delta E^{DFT}/2$ et $E_i + \Delta E^{DFT}/2$ (le pas d'énergie est bien inférieur en liaisons fortes qu'en DFT). Cette erreur est déterminée en chaque pas d'énergie de la DOS DFT puis moyennée. Elle est notée Δ_{TB-DFT} .

Si les liaisons fortes entraînent l'apparition d'états en dehors de la largeur de bande DFT, le calcul d'erreur est fait de la même façon. L'erreur qui découle de ces états est cumulée et moyennée séparément. Elle est notée Δ_{TB-0} .

La paramétrisation optimale est celle dont la somme des deux erreurs moyennées $\Delta_{TB-DFT} + \Delta_{TB-0}$ est minimale.

Le résultat de l'ajustement est présenté figure 39, et le détail des paramètres se trouve dans le tableau 8. La comparaison des deux paramétrisations TB, *via* les DOS calculées,

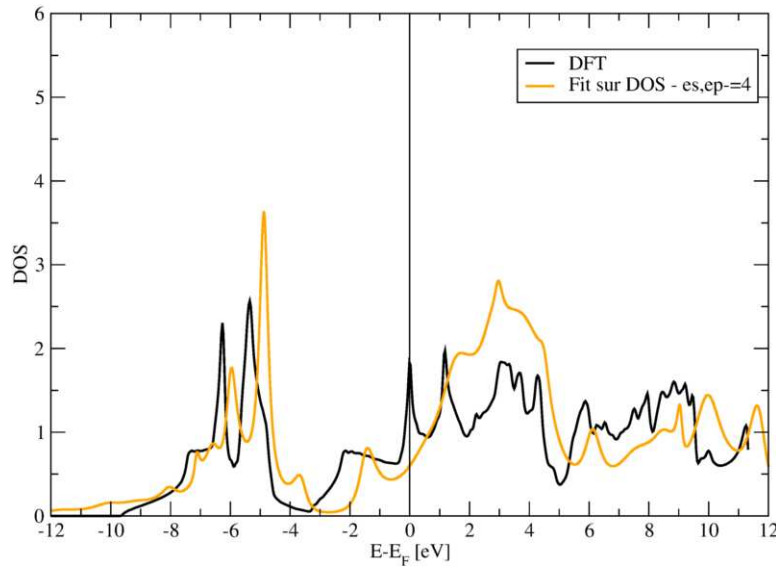


FIGURE 39 – Densité d'états du ZrH_2 pour un paramètre de maille $a=4.82 \text{ \AA}$: DFT vs. liaisons fortes (notée TB).

(Fig. 38 et 39) est sans appel. La paramétrisation ajustée sur la DOS permet, sans surprise, un meilleur accord avec la DOS DFT. Les pics de basses énergies (entre 8 et 4 eV sous le niveau de Fermi), l'ouverture d'un *pseudo-gap* (aux environs de 4 eV sous le niveau de Fermi) mais aussi le haut de bande sont bien mieux reproduits que précédemment.

Avec cette nouvelle paramétrisation, on est en mesure de reproduire fidèlement la DOS

ϵ_H	6.33	$sd\sigma'$	1.40825
ϵ_s	11.00	$sp\sigma'$	1.56277
ϵ_p	16.00	$ss\sigma'$	-1.24550

TABLE 8 – Paramètres ZrH ajustés à l'équilibre sur la DOS.

du ZrH_2 , ce qui permet de garder une bonne connaissance de la structure électronique en étant davantage orienté vers l'énergétique du système que ne l'est la paramétrisation ajustée sur la structure de bande. Pour mieux cerner la connaissance de la structure électronique acquise avec l'utilisation de la paramétrisation ajustée sur la DOS, on reconstruit la structure de bande avec ces paramètres, cf. figure 40. Bien évidemment, la structure de bande perd en exactitude avec cette nouvelle paramétrisation. Cependant,

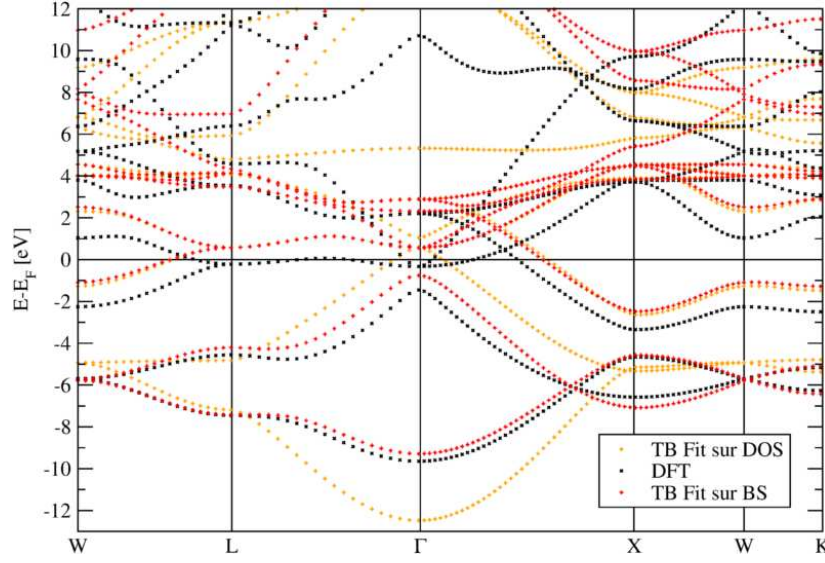


FIGURE 40 – Structures de bande du ZrH_2 pour un paramètre de maille $a=4.82 \text{ \AA}$: DFT vs. reconstruction liaisons fortes (notée TB) avec les paramètres ajustés sur la structure de bande (rouge) et sur la DOS (orange).

l'accord reste très raisonnable. Cette paramétrisation ajustée sur la DOS est celle qu'on conserve pour la suite de l'ajustement du potentiel ZrH, qui inclut le terme répulsif et la dépendance en distance des intégrales de saut.

Par ailleurs, il est utile d'identifier l'origine du décalage des niveaux atomiques, pour savoir s'il est plutôt imputable au transfert de charge vers l'hydrogène ou à l'augmentation de la distance interatomique Zr-Zr (Fig. 34). On s'intéresse donc aux remplissages partiels du zirconium et de l'hydrogène dans le système ZrH_2 avec les niveaux décalés de la paramétrisation Zr-H et les niveaux initiaux du Zr pur (cf. tableau 9). Il en ressort que ce décalage impacte principalement la répartition des électrons du Zr. Il permet de conserver 1.1 électrons sur les orbitales sp , et la bande d est dépeuplée au profit de l'hydrogène : cette règle de neutralité par orbitale du Zr semble ainsi être le moteur principal de ce décalage.

Remplissage	$\epsilon_s=11 \text{ eV}, \epsilon_p=16 \text{ eV}$	$\epsilon_s=15 \text{ eV}, \epsilon_p=20 \text{ eV}$
Zr total	2.97	2.82
partiel d	1.81	2.07
partiel sp	1.15	0.75
H total	3.03	3.18

TABLE 9 – Remplissages partiels du système ZrH_2 au niveau de Fermi (remplissage total de 6 électrons) : impact du décalage des niveaux atomiques (gauche) vs. niveaux du Zr pur (droite).

10.2.2 En distance

L'ajustement en distance de la paramétrisation ZrH est fait de façon énergétique. Trois paramètres doivent être ajustés : q_{ZrH} pour la dépendance en distance des intégrales de saut Zr-H, A' et p' pour le terme répulsif Zr-H.

Ici, nous avons fixé le minimum atteint en DFT à 0, alors qu'il correspond à $-E_{coh}$. Ce décalage de la référence d'énergie implique d'ajouter une constante C , à ajuster également, pour le compenser.

L'allure du potentiel ajusté est donc :

$$E_{tot}^{ZrH_2}(a_{ZrH_2}) = E_{bande}^{ZrH_2}(a_{ZrH_2}) + 12Ae^{-p\left(\frac{r_{Zr-Zr}}{r_0}-1\right)} + 16A'e^{-p'\left(\frac{r_{Zr-H}}{r'_0}-1\right)} + C \quad (10.9)$$

où $r_{Zr-Zr} = \frac{a_{ZrH_2}}{\sqrt{2}}$ et $r_{Zr-H} = \frac{\sqrt{3}}{4}a_{ZrH_2}$. Le terme de bande lié aux interactions Zr-H $E_{bande}^{ZrH_2}(a_{ZrH_2})$ est la somme de trois termes : le terme d'interaction Zr-H centré sur un atome de zirconium et deux fois le terme d'interaction Zr-H centré sur un atome d'hydrogène. Cette somme correspond à la prise en compte de $8 + 2 \times 4$ voisins, ce qui explique le $16A'$.

L'allure du potentiel ainsi obtenu est présentée figure 41, et les paramètres sont détaillés tableau 10. Cet ajustement est fait pour des paramètres de maille ZrH_2 compris entre 4.30 et 5.00 Å. Cette borne inférieure provient des limites imposées par la DFT, et sur les rayons de Muffin-Tin. En effet, pour des paramètres de maille inférieurs, les atomes d'hydrogène deviennent trop proches : il faudrait réduire les rayons de Muffin-Tin qui leur sont associés. Or, pour produire une courbe d'énergie totale en fonction du paramètre de maille cohérente en DFT, il faut garder les rayons de Muffin-Tin constants sur toute la gamme explorée. Cette limitation permet tout de même d'avoir un potentiel valide jusqu'à $0.89 a_0^{ZrH_2}$, ce qui est au-delà de l'intervalle $a_0^{ZrH_2} \pm 10\%$.

L'ajustement permet une très bonne reproduction du comportement observé sur la

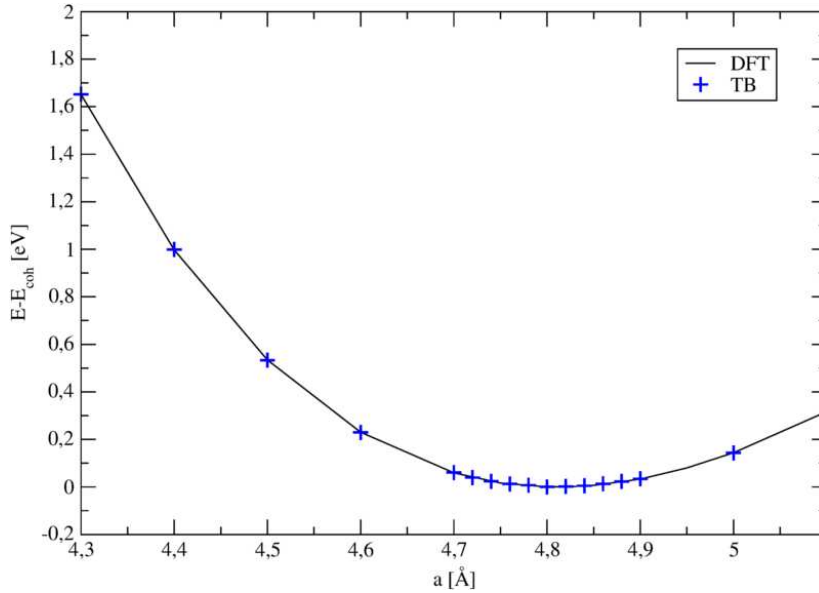


FIGURE 41 – Energie totale du ZrH_2 en fonction du paramètre de maille : DFT vs. potentiel liaisons fortes.

q_{ZrH}	1.8	A'	0.261
C	20.22	p'	5.78

TABLE 10 – Paramètres du potentiel Zr-H.

courbe DFT. On dispose désormais d'un jeu de paramètres permettant d'utiliser un potentiel liaisons fortes pour traiter les interactions Zr-H. La dernière étape de l'ajustement du potentiel Zr-H permet de dériver un raccordement de celui-ci à zéro.

10.2.3 Raccordement à zéro

Pour clore la dérivation de ce potentiel Zr-H, il faut raccorder de façon continue le potentiel à zéro au-delà de son domaine de validité, c'est-à-dire au-delà d'un paramètre de maille de 5.00 Å.

Dans le cadre de ce potentiel, on néglige les interactions H-H. Les interactions Zr-Zr sont traitées aux premiers voisins, comme dans le cas du Zr pur. De façon analogue, les interactions Zr-H sont considérées comme des interactions aux premiers voisins. Le raccordement polynomial à zéro doit satisfaire ces conditions.

En revanche, contrairement au Zr pur, le potentiel Zr-H n'a plus un domaine de validité symétrique autour de la configuration d'équilibre. Il est valable entre $a_0 - 10\%$ et $a_0 + 4\%$. La condition pour le raccordement polynomial n'est plus (9.6) mais :

$$1.04 d_1 < r_{cut} < 0.9 d_2 \quad (10.10)$$

Sachant que $a_0^{ZrH_2} = 4.82$ Å, cette condition a des implications différentes selon l'interaction considérée :

- pour les interactions Zr-Zr, les premiers voisins sont à une distance $d_1^{Zr-Zr} = \frac{a^{ZrH_2}}{\sqrt{2}}$ et les seconds à $d_2^{Zr-Zr} = a^{ZrH_2}$. La condition sur le rayon de coupure est alors :

$$1.04 d_1 < r_{cut}^{Zr-Zr} < 0.9 d_2 \iff 3.55 \text{ Å} < r_{cut}^{Zr-Zr} < 4.34 \text{ Å} \quad (10.11)$$

Si l'on repasse au paramètre de maille, les valeurs limites issues des interactions Zr-Zr sont :

$$3.55\sqrt{2} \text{ Å} < a_{cut}^{ZrH_2} < 4.34\sqrt{2} \text{ Å} \iff 5.02 \text{ Å} < a_{cut}^{ZrH_2} < 6.14 \text{ Å} \quad (10.12)$$

- pour les interactions Zr-H, les premiers voisins sont à une distance $d_1^{Zr-H} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^{ZrH_2}$ et les seconds à $d_2^{Zr-H} = \frac{\sqrt{11}}{4} a^{ZrH_2}$. Le rayon de coupure doit satisfaire :

$$1.04 d_1 < r_{cut}^{Zr-H} < 0.9 d_2 \iff 2.17 \text{ Å} < r_{cut}^{Zr-H} < 3.60 \text{ Å} \quad (10.13)$$

Si l'on repasse au paramètre de maille, les valeurs limites issues des interactions Zr-H sont :

$$2.17 \frac{4}{\sqrt{3}} \text{ Å} < a_{cut}^{ZrH_2} < 3.60 \frac{4}{\sqrt{3}} \text{ Å} \iff 5.01 \text{ Å} < a_{cut}^{ZrH_2} < 8.31 \text{ Å} \quad (10.14)$$

On peut ainsi ajouter un raccordement polynomial entre $a_{lim}^{ZrH_2} = 5.00 \text{ Å} \approx 1.04 a_0^{ZrH_2}$ et $a_{poly}^{ZrH_2} = 5.30 \text{ Å} \approx 1.1 a_0^{ZrH_2}$.

Comme pour le Zr pur, il est d'ordre 5 et son introduction permet de limiter les discontinuités. Il porte sur les intégrales de saut et le terme répulsif.

Une méthodologie de développement de potentiels liaisons fortes au n -ième moment ajustés sur des résultats DFT a été mise en place, d'abord dans le cas du Zr pur puis transférée au système Zr-H. L'exploration des différentes options possibles a conduit à

deux potentiels pour le zirconium, l'un mettant l'accent sur la structure électronique, l'autre sur l'énergétique. La réconciliation entre ces deux potentiels passe par la mise en œuvre d'une neutralité de charge par orbitale d et spd . Dans le cas du système Zr-H, deux ajustements parallèles à l'équilibre sur la structure de bande et sur la DOS ont permis de mieux cerner l'intérêt d'une structure électronique intégrée pour reproduire le plus précisément possible l'énergétique.

Grâce à l'étude de ces deux systèmes, on dispose maintenant d'une meilleure connaissance des compromis à faire pour trouver un équilibre satisfaisant entre structure électronique et énergétique lors d'un traitement en liaisons fortes spd .

Références

- [1] F. Willaime and C. Massobrio. Development of an N-body interatomic potential for hcp and bcc Zirconium. *Phys. Rev. B*, 43 :11653–11665, 1991.
- [2] V. Rosato, M. Guillopé, and B. Legrand. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, 59 :321–336, 1989.
- [3] G. J. Ackland and S. K. Reed. Two-band second moment model and an interatomic potential for Caesium. *Phys. Rev. B*, 67 :174108, 2003.
- [4] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Nordlund, and L. Malerba. Two-band modeling of α' phase formation in fe-cr. *Phys. Rev. B*, 72 :214119, Dec 2005.
- [5] F. Ducastelle. Modules élastiques des métaux de transition. *Journal de Physique*, 31 :1055–1062, 1970.
- [6] GdR ModMat. La méthode de liaisons fortes et les fonctions d'onde localisées dans la simulation numérique de matériaux. In *Atelier liaisons fortes*, Avril 2014.
- [7] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48 :22–33, 1993.
- [8] H. Amara. *Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone : simulations Monte Carlo dans un modèle de liaisons fortes*. PhD thesis, Université Paris VI, 2005.
- [9] J. Friedel. *The Physics of Metals*, volume 1, chap. 8 : Transition metals. Electronic structure of the d-band. Its role in the crystalline and magnetic structure. Cambridge University Press, 1969.
- [10] A. Jaafar, C. Goyhenex, and G. Tréglia. Role of sp–d hybridization in the formation of stacking defects at metal surfaces. *Surface Science*, 602 :2681 – 2688, 2008.
- [11] J.C. Slater and G.F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94 :1498–1524, Jun 1954.
- [12] G. Autes. *Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer*. PhD thesis, Université Paris VI, 2008.
- [13] P. Turchi. *Structure électronique et stabilité des alliages de métaux de transition : effets de structure cristalline et d'ordre configurationnel*. PhD thesis, Université Paris VI, 1984.
- [14] D. G. Pettifor. Theory of energy bands and related properties of 4d transition metals. I. Band parameters and their volume dependence. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 7 :613–633, 1977.
- [15] J.H. Rose, J. Ferrante, and J.R. Smith. Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :675–678, 1981.
- [16] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Press, 1986.

-
- [17] B. Legrand. *Influence de la structure électronique sur la facilité relative des glissements dans les métaux de structure hexagonale compacte*. PhD thesis, Université Paris VI, 1984.
 - [18] P. Blaha, K. Schwarz, G.H.K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *Wien2k : an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*. Technische Universität Vienna, 2001.
 - [19] C. Barreteau, D. Spanjaard, and M.-C. Desjonquères. Electronic structure and total energy of transition metals from an *spd* tight-binding method : Application to surfaces and clusters of Rh. *Phys. Rev. B*, 58 :9721–9731, 1998.
 - [20] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1972.
 - [21] F. Wang and H.R. Gong. Mechanical and structural stability of zirconium dihydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 :9688 – 9695, 2012.
 - [22] A. J. Skinner and D. G. Pettifor. Transferability and the pair potential within the tight-binding bond model : an analytic study for Hydrogen. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 3(13) :2029–2047, 1991.

Quatrième partie

Validation des potentiels

Sommaire

11 Validation du potentiel Zr pur	94
11.1 Transférabilité du potentiel	94
11.1.1 Transférabilité FCC/HCP	94
11.1.2 Transférabilité FCC/BCC	97
11.1.3 Retour à un potentiel en bande d seule	99
11.1.4 Perspectives sur l'utilisation des potentiels Zr pur en Monte-Carlo	102
11.2 Validation sur des grandeurs physiques	103
11.2.1 Détermination des grandeurs physiques d'équilibre	103
11.2.2 Etude de la compacité du Zr HCP	104
11.2.3 Etude de la surface 100 du Zr FCC	105
11.2.4 Détermination de grandeurs nécessitant une relaxation : étude d'une lacune.	108
12 Validation du potentiel Zr-H	110
12.1 Détermination des grandeurs physiques d'équilibre	110
12.2 Energie de formation de ZrH_2	111
12.3 Energie de solution de l'hydrogène dans une matrice Zr pur FCC . .	112
12.4 Etude de la tétragonalisation de la phase ZrH_2	114
Références	115

Ce dernier chapitre expose la validation des potentiels dérivés au chapitre précédent. Dans le cas du Zr pur, la validation consiste d'abord en une étude de la transférabilité du potentiel à différentes phases. Vérifier qu'un potentiel en liaisons fortes *spd* est transférable est primordial si l'on veut ensuite utiliser ce potentiel pour une exploration de diagramme de phases. La capacité du potentiel à reproduire des grandeurs physiques est ensuite testée.

Pour le potentiel Zr-H, la validation commence par la détermination de grandeurs physiques d'équilibre de ZrH_2 . Energie de formation de cette phase et énergie de dissolution de l'hydrogène sont ensuite étudiées. La tétragonalisation de ZrH_2 clôt cette validation.

11 Validation du potentiel Zr pur

11.1 Transférabilité du potentiel

La transférabilité du potentiel Zr pur est testée en deux temps. Le premier volet est une étude de la transférabilité FCC/HCP. En effet, le potentiel a été ajusté sur une phase FCC, or le zirconium pur a une structure HCP pour des températures inférieures à 860 °C. Au-delà, il a une structure BCC : le deuxième volet est donc une étude de la transférabilité FCC/BCC. Cette dernière permet aussi d'étudier ainsi la transférabilité entre phases de compacités différentes, alors que FCC et HCP sont toutes deux compactes.

11.1.1 Transférabilité FCC/HCP

La transférabilité du potentiel de FCC à HCP est la première testée : on veut vérifier que les différents potentiels redonnent bien un Zr pur stable dans la phase HCP. On cherche également à voir l'impact des différentes paramétrisations dérivées sur ces stabilités relatives. En outre, il faut clarifier la convergence des différents potentiels pour

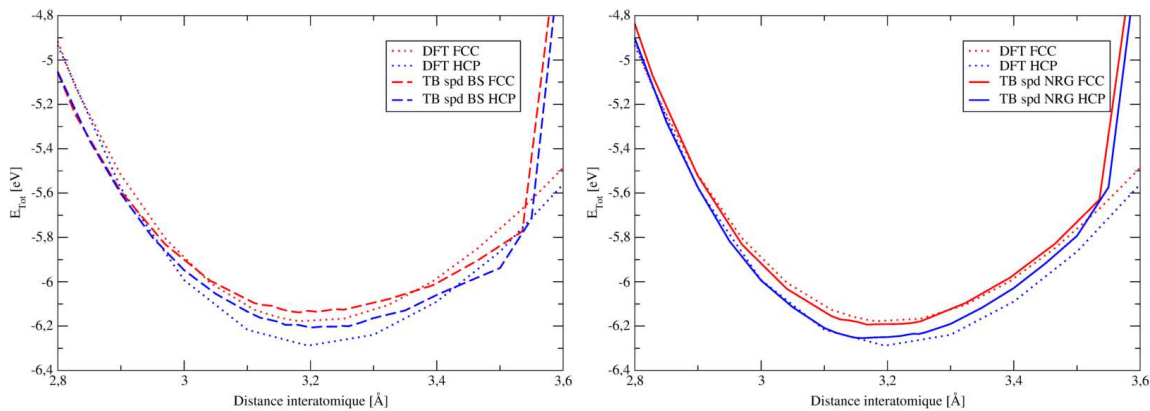


FIGURE 42 – Comparaison de l'énergie totale en fonction de la distance interatomique des structures FCC et HCP pour la paramétrisation structure électronique (gauche) et énergétique (droite) en *spd*.

pouvoir définir un nombre d'étage minimum à la fraction continue. Enfin, l'impact de

la terminaison de la fraction continue est exploré.

Quelle que soit la paramétrisation *spd* utilisée, énergétique ou électronique, l'évolution de l'énergie totale en fonction de la distance interatomique donne un Zr stable dans la phase HCP (Fig. 42). Cette stabilité retrouvée de la phase HCP par rapport à la FCC valide la transférabilité des deux potentiels Zr pur, dérivés sur une phase FCC, à une phase HCP.

On veut ensuite déterminer la convergence de la différence d'énergie de bande entre FCC et HCP. Plusieurs paramètres ont une influence sur cette différence (Fig. 43).

Tout d'abord, le nombre d'étages de la fraction continue (*ncoef*), qui correspond au degré de précision du calcul liaisons fortes, a une influence non négligeable sur cette différence. Si le calcul n'est pas convergé, outre une valeur erronée de la différence d'énergie entre les deux phases, le résultat peut correspondre à une stabilité inversée. Par exemple, pour un calcul *spd* (Fig. 43 haut), la phase FCC est celle stabilisée si le calcul est fait avec *ncoef*=1 ou 2, alors qu'un calcul convergé (*ncoef* > 8) donne la phase HCP comme étant la plus stable.

Ensuite, les résultats dépendent des orbitales prises en compte pour le calcul liaisons

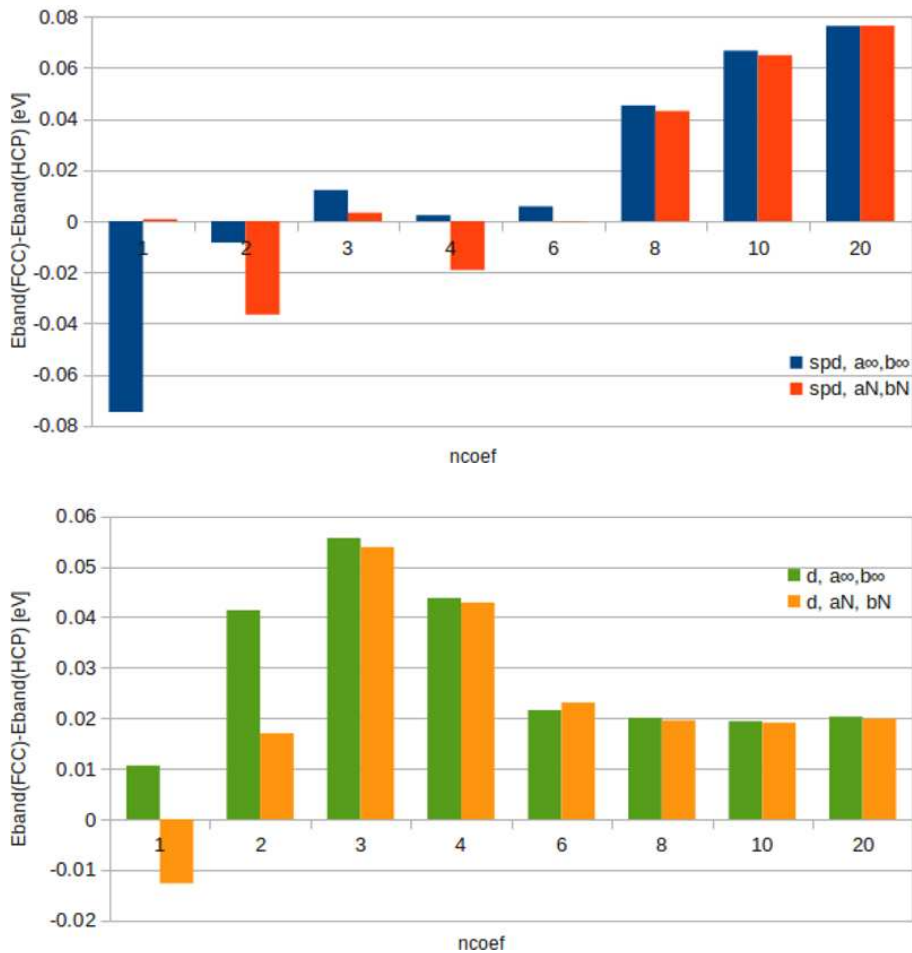


FIGURE 43 – Convergence de la différence d'énergie de bande entre FCC et HCP en fonction du nombre d'étage de la fraction continue en *spd* (haut) et en *d* seule (bas) et en fonction de la terminaison de la fraction continue.

fortes du terme de bande. D'une part, la convergence de la différence $E_{bande}(FCC) - E_{bande}(HCP)$ est plus rapide en *d* seule qu'en *spd*, ce qui n'est guère surprenant. En ef-

fet, la physique capturée dans l'approximation d seule est plus simple que celle capturée en spd où l'hybridation spd intervient. Il est alors cohérent que la convergence soit plus rapide pour une physique à traiter plus simple. D'ailleurs, la convergence des coefficients a_n , b_n de la fraction continue est plus rapide en d seule qu'en spd , comme le montre la figure 44. C'est encore plus marqué pour les a_n que pour les b_n . D'autre part, la valeur convergée de cette différence dépend des orbitales considérées. Le traitement en bande d seule donne une stabilité de la phase HCP pour le zirconium bien moindre ($\simeq 0.02$ eV) qu'en spd ($\simeq 0.08$ eV). En DFT, la différence entre FCC et HCP pour le zirconium est de l'ordre de 0.05 eV en faveur du HCP [1], ce qu'on retrouve aussi dans nos calculs DFT (Fig. 42).

Enfin, la terminaison de la fraction continue a également un impact sur la stabilité relative des phases HCP et FCC. Deux stratégies sont ici présentées (Fig. 43). a_∞ , b_∞ correspondent à une fraction continue terminée avec les valeurs asymptotiques des a_n , b_n (bleu en spd , et vert en d seule). a_N , b_N correspondent à une fraction continue terminée avec les dernières valeurs calculées des a_n , b_n (rouge en spd , et orange en d seule). Pour un nombre d'étage de 1, on prend donc les a_1 , b_1 . En bande d seule, le choix de la terminaison de la fraction continue a un impact marqué pour des fractions continues à un et deux étages. En spd , cet impact reste marqué jusqu'à six étages. Cette différence va de pair avec les différentes convergences des a_n , b_n . Pour une convergence plus lente, la différence entre a_N , b_N et a_∞ , b_∞ reste importante plus longtemps.

Il est intéressant de noter qu'en bande d seule, pour $ncoef=2$ (donc un calcul au quatrième moment), l'écart HCP/FCC est très proche de la valeur convergée si on utilise les coefficients a_N , b_N .

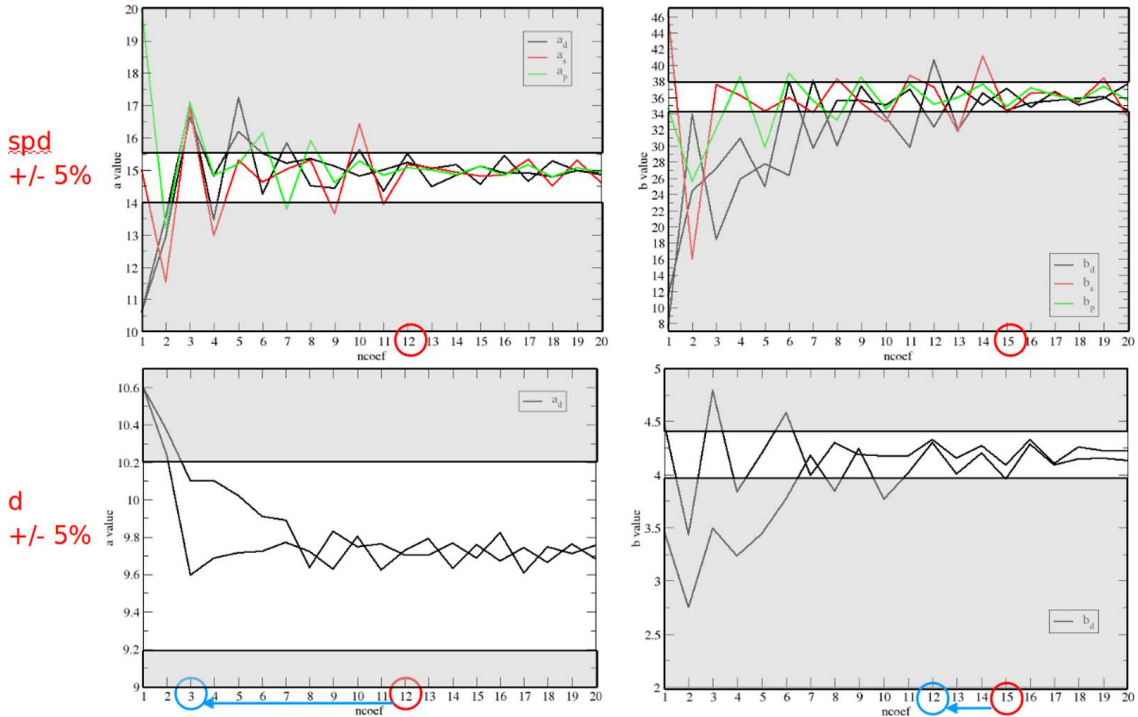


FIGURE 44 – Convergence des coefficients a_n (gauche), b_n (droite) de la fraction continue en fonction du nombre d'étages calculés en spd (haut) et en bande d seule (bas).

Cette étude de la stabilité des phases FCC et HCP pour du Zr pur en distance permet d'établir la transférabilité FCC/HCP des 2 potentiels ajustés en spd , avec un accent mis sur la structure électronique ou sur l'énergétique. Comme FCC et HCP sont

des phases très proches, on peut tester la transférabilité du potentiel sur une structure plus différente. On a choisi la structure BCC, qui est la structure du Zr pur à haute température et qui est d'une compacité différente des structures compactes (FCC et HCP).

11.1.2 Transférabilité FCC/BCC

Le changement de phase du Zr à haute température suggère aussi d'étudier la stabilité relative des phases FCC et BCC. Or, contrairement à la comparaison entre FCC et HCP où la question ne se posait pas, on est ici en présence de phases de compacités différentes. La règle est *a priori* de les comparer à volume atomique constant. Cette hypothèse sera vérifiée grâce à la détermination de la configuration d'équilibre du BCC. Pour avoir des volumes atomiques constants entre structures compactes et BCC, quelques considérations géométriques sont nécessaires. Pour le FCC, si on considère un cube de côté a_{FCC} , le volume atomique est de $\frac{a_{FCC}^3}{4}$. Pour le BCC, si on considère un cube de côté a_{BCC} , le volume atomique est de $\frac{a_{BCC}^3}{2}$. Le lien entre les deux paramètres de maille est donc :

$$a_{BCC} = \frac{1}{\sqrt[3]{2}} a_{FCC} \quad (11.1)$$

Pour le FCC, les premiers voisins sont situés à une distance $d_{1,FCC} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{FCC}$. Dans le cas du BCC, les premiers voisins se trouvent à une distance :

$$d_{1,BCC} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{BCC} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt[3]{2}} a_{FCC} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}\sqrt[3]{2}} d_{1,FCC} \approx 0.972 d_{1,FCC} \quad (11.2)$$

Les deuxièmes voisins BCC, très proches et qui sont traditionnellement pris en compte dans le calcul de l'énergie de bande BCC, se trouvent eux à une distance :

$$d_{2,BCC} = a_{BCC} = \frac{1}{\sqrt[3]{2}} a_{FCC} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[3]{2}} d_{1,FCC} \approx 1.122 d_{1,FCC} \quad (11.3)$$

Ces considérations géométriques permettent de définir les conditions pour avoir des volumes atomiques constants entre FCC et BCC. On peut désormais comparer les environnements de voisins des structures FCC, HCP et BCC à volume atomique constant : ils sont représentés à la figure 45 ci-dessous.

Notons que structures FCC et HCP ont le même environnement de premiers et de seconds voisins : même distance et même nombre. Les différences entre HCP et FCC apparaissent aux troisièmes voisins.

Le BCC diffère des deux autres phases dès les premiers voisins : il en a 8 et non 12 et ils sont plus proches que les premiers voisins des structures compactes. De plus, les seconds voisins du BCC sont bien plus proches des premiers voisins qu'ils ne le sont en FCC et en HCP. La définition du rayon de coupure du potentiel Zr pur (cf. paragraphe 7.2.5) est de $1.1r_0^{FCC}$, où $r_0^{FCC} = d_1^{FCC}$. Il est assorti d'un raccordement polynomial portant jusqu'à $1.2r_0^{FCC}$. Au nombre de 6, les seconds voisins du BCC sont dans le champ du potentiel (cf. (11.3)). Cela porte à 14 les voisins considérés pour le BCC, qui sont à la fois plus nombreux (14 par rapport à 12) et à des distances différentes des voisins des structures compactes (FCC et HCP).

Les conditions d'un volume atomique constant quelle que soit la structure étant définies, on peut maintenant étudier la transférabilité du potentiel Zr pur à la phase

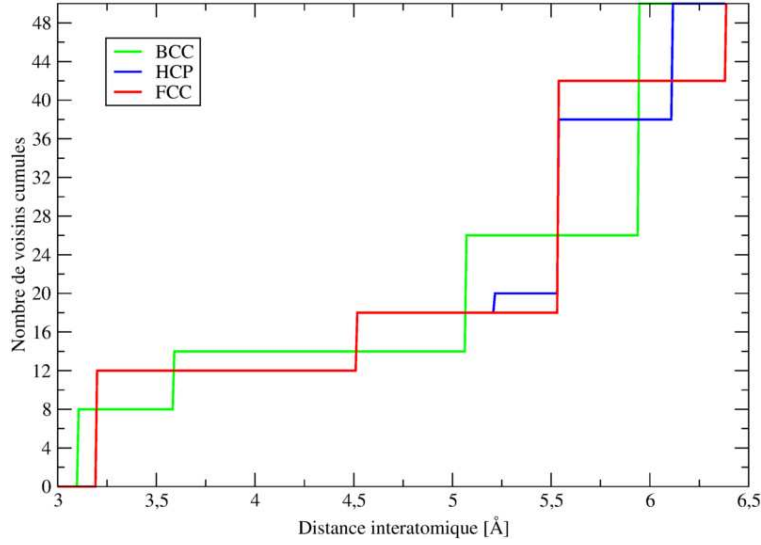


FIGURE 45 – Nombre de voisins cumulés en fonction de la distance, pour un volume atomique constant : impact de la structure.

BCC. Comme les voisins ne sont pas aux mêmes distances, la comparaison FCC/BCC fait intervenir la dépendance en distance, qui varie selon le caractère électronique ou énergétique de la paramétrisation Zr *spd* utilisée. On s'attend à voir un impact du potentiel sur la stabilité relative plus marqué que lors de la comparaison HCP/FCC. Pour les deux paramétrisations *spd*, électronique et énergétique, du Zr pur, l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume atomique est donnée pour les trois phases FCC, HCP et BCC figure 46.

Alors que notre calcul est fait à $T=0$ K, ce qui correspond à une phase HCP stable, la phase stabilisée par les deux potentiels (électronique comme énergétique) est la BCC. On peut également souligner le comportement très irrégulier du potentiel pour le BCC lors de l'entrée des seconds voisins dans son champ d'action. Leur entrée correspond à un décrochage de l'ordre de 3 eV, qui sur-stabilise brutalement la phase BCC. Elle est bien moins stable que les phases compactes tant que seuls ses premiers voisins sont pris en compte, et la phase la plus stable redevient bien la HCP. Cette irrégularité laisse penser que les intégrales de saut aux seconds voisins ne sont pas suffisamment atténuées. Dans le cas de la paramétrisation orientée structure électronique, le paramètre d'atténuation des bandes *sp*, $q_{sp} = 0.25$, est très faible. Les intégrales de saut *sp* sont alors très peu atténuées aux seconds voisins du BCC : le rapport β_2^{BCC}/β_0 est d'environ 0.97. L'allure similaire du potentiel orienté énergétique, qui n'a pas cette très faible atténuation des bandes *sp* puisque toutes les intégrales de saut ont la même dépendance en distance et que le rapport β_2^{BCC}/β_0 vaut alors 0.75, impose de trouver une autre origine à cette sur-stabilité.

L'étude de la transférabilité FCC/HCP a mis en évidence l'importance d'avoir un calcul convergé pour retrouver la bonne stabilité. Le calcul présenté ici l'est (ncoef=10), et cet argument ne peut être invoqué pour expliquer le résultat obtenu. Un autre facteur pouvant jouer est la terminaison de la fraction continue. Là encore, pour un calcul convergé, il ne peut être invoqué. Le dernier paramètre jouant un rôle sur la stabilité HCP/FCC est le choix des orbitales prises en compte. Pour pouvoir jouer sur les orbitales prises en compte dans la modélisation du Zr pur, il faut disposer des outils nécessaires. Un potentiel en bande *d* seule est développé à cet escient. Notons enfin que l'hypothèse

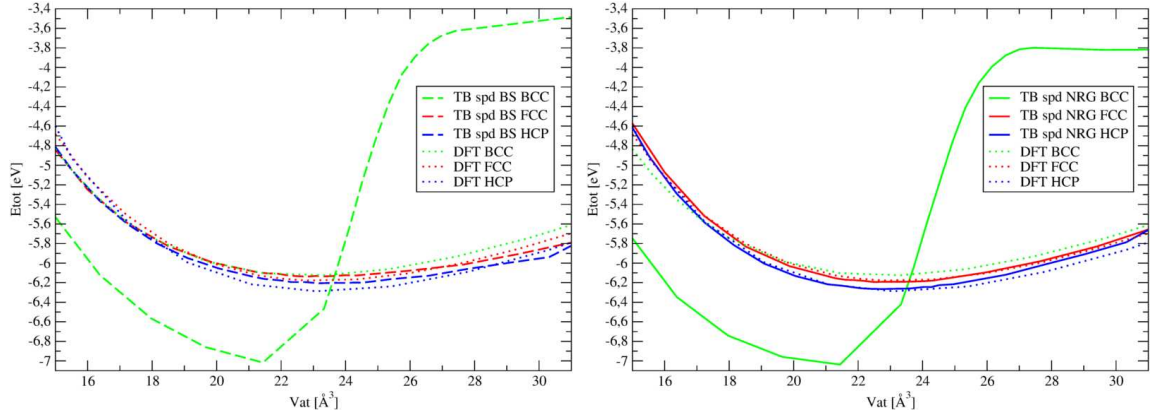


FIGURE 46 – Comparaison de l'énergie totale en fonction du volume atomique des structures FCC, HCP et BCC pour la paramétrisation structure électronique (gauche) et énergétique (droite) en spd.

initiale de volume atomique constant n'était pas hors de propos, les volumes atomiques d'équilibre sont proches pour les trois phases.

11.1.3 Retour à un potentiel en bande d seule

Ajustement d'un potentiel en bande d seule pour le Zr pur

Pour un potentiel en bande d seule, on dispose déjà du niveau atomiques ϵ_d et des intégrales de saut, ajustés en *spd* (cf. tableaux 1 et 2). Il faut ajuster la dépendance en distance de ces dernières, ainsi qu'un terme répulsif. Cet ajustement est fait de façon énergétique, sur une courbe d'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour une structure FCC, issue de calculs DFT. Comme le terme de bande est traité en bande d seule, une constante C est ajoutée pour prendre en compte la contribution électronique des bandes sp . L'hypothèse d'une forme constante pour C est la plus simple, et sera discutée ultérieurement (cf. paragraphe 11.2.4).

En d seule, le potentiel interatomique s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{tot}(r) &= E_{bande}^{d\ seule}(r) + E_{rep}(r) + C \\ &= E_{bande}^{d\ seule}(r) + \sum_n A e^{-p\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} + C \end{aligned} \quad (11.4)$$

Les paramètres obtenus sont détaillés dans le tableau 11 ci-dessous.

q_d	2.70
A	0.20
p	8.21
C	-1.17

TABLE 11 – Valeurs ajustées des paramètres du potentiel en d seule.

Maintenant qu'on dispose du potentiel en bande d seule, on peut étudier sa transférabilité aux phases HCP et BCC du Zr.

Etude de la transférabilité du potentiel en bande d seule

Une autre perspective est ainsi donnée par l'utilisation du potentiel en bande d seule. L'étude de la stabilité des phases FCC et HCP du Zr pur basée sur le potentiel d seule donne, comme en *spd*, une stabilité de la phase HCP (Fig. 47). En revanche, la différence d'énergie entre les deux structures est moindre qu'en *spd* (cf. Fig. 47 vs. Fig. 46).

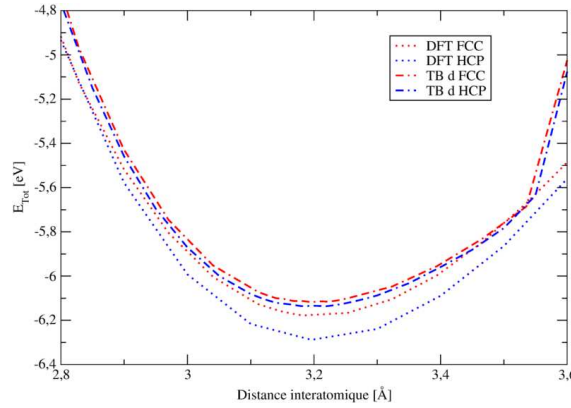


FIGURE 47 – Comparaison de l'énergie totale en fonction de la distance interatomique des structures FCC et HCP pour un traitement en d seule.

Etudions maintenant l'évolution de l'énergie totale des trois phases FCC, HCP et BCC

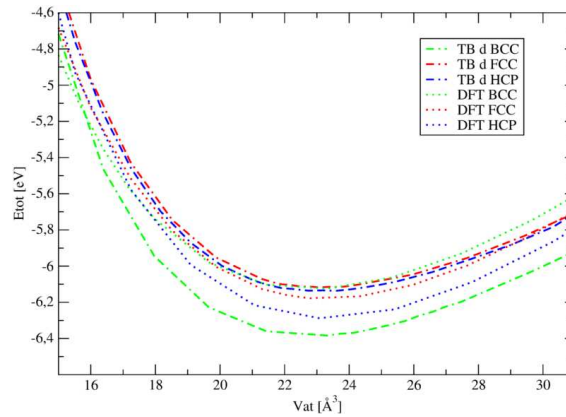


FIGURE 48 – Comparaison de l'énergie totale en fonction du volume atomiques des structures FCC, HCP et BCC pour un traitement en d seule.

en fonction du volume atomique (cf. Fig. 48). On retrouve le même résultat qu'avec les potentiels *spd* : la phase BCC apparaît comme étant la plus stable. La différence notoire est l'absence de discontinuité lors de l'entrée des seconds voisins du BCC dans le champ du potentiel. Quel que soit le volume atomique considéré, et donc quel que soit le nombre de voisins considérés, la phase BCC est toujours la plus stable.

Les trois potentiels Zr pur ont en commun d'être composés d'un terme répulsif et d'un terme de bande. L'originalité de ceux-ci portant davantage sur la dérivation des paramètres du terme de bande que du terme répulsif, on cherche maintenant à comprendre ce qui, dans le terme de bande, pourrait expliquer cette mauvaise transférabilité FCC/BCC.

C'est dans cette optique qu'est réalisée une étude en remplissage de la stabilité relative des termes de bande FCC et BCC (Fig. 50), en bande d seule. Même si les liaisons fortes

en d seule se basent sur des rapports canoniques communs aux métaux de transition, notons toutefois que pour la comparaison FCC/BCC, la dépendance en distance des intégrales de saut intervient en raison de la présence des seconds voisins BCC dans le champ du potentiel si on se place à volume atomique constant. Or la dépendance en distance est obtenue pour un élément précis, en l'occurrence le zirconium. $dd\sigma(r)$ est en effet ajusté sur la courbe d'énergie totale DFT en fonction de la distance interatomique, qui est caractéristique du Zr. Sa prise en compte nécessaire pour comparer FCC et BCC entraîne la perte de généralité de l'approche en d seule des liaisons fortes. Décrire l'évolution en remplissage d'une propriété est ainsi moins indiquée dès qu'une structure BCC entre en jeu, alors qu'elle l'était totalement lorsqu'on comparait deux structures compactes (cf. Fig. 19).

Cependant, la déviation au caractère canonique pour l'étude en remplissage avec la phase BCC est moins forte que celle issue de la prise en compte de l'hybridation spd . En effet, les intégrales de saut aux premiers voisins sont toujours reliées entre elles par des rapports canoniques et les rapports entre intégrales de saut aux premiers et seconds voisins β_1/β_2 ne doivent pas s'en écarter significativement.

On procède donc à cette étude, pour estimer les stabilités relatives de ces deux phases en remplissage et comparer les résultats obtenus à ce qu'on trouve dans le tableau périodique. L'alternance des phases observées pour les métaux de transition est rappelée figure 49.

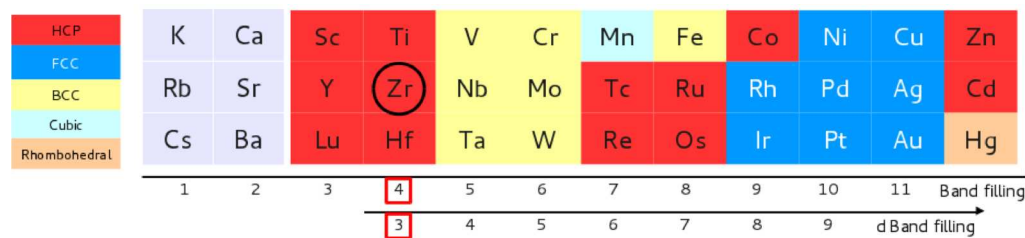


FIGURE 49 – Apparition des différentes phases cristallographiques dans le tableau périodique (pour les métaux de transition).

La comparaison entre la stabilité relative des phases FCC et BCC (Fig. 50 gauche) et le tableau périodique (Fig. 49) donne un moins bon accord que lorsqu'on comparait les phases FCC et HCP (cf. paragraphe 8.2). On retrouve dans une certaine mesure l'alternance entre stabilité des phases compactes (FCC et HCP) et BCC, mais les poches de stabilité ne sont pas tout à fait superposables aux stabilités réelles décrites par le tableau périodique. En effet, le FCC est stabilisé pour des remplissages de la bande d inférieurs à 2, puis compris entre 6 et 8. Le BCC est stabilisé pour des remplissages compris entre 2 et 5 électrons sur la bande d , ce qui dépasse le domaine compris entre 4 et 5 observé expérimentalement. Cette structure est également la plus stable pour des remplissages supérieurs à 8, alors que le FCC est celle normalement favorisée à ces remplissages-là.

Plus particulièrement, si on s'intéresse au Zr, qui contient 3 électrons d , il est donné comme ayant une structure stable BCC par le modèle de liaisons fortes d seule. C'était déjà le cas avec le modèle liaisons fortes spd (Fig. 46).

Si l'on veut se rapprocher d'une bonne stabilité pour le Zr pur, deux pistes sont envisageables. La première serait de jouer sur le paramètre q_d (Fig. 50 droite), dont les différentes valeurs correspondent à des rapports entre intégrales de saut détaillés dans le tableau 12. La modification du paramètre q_d a pour principal impact de décaler légèrement en

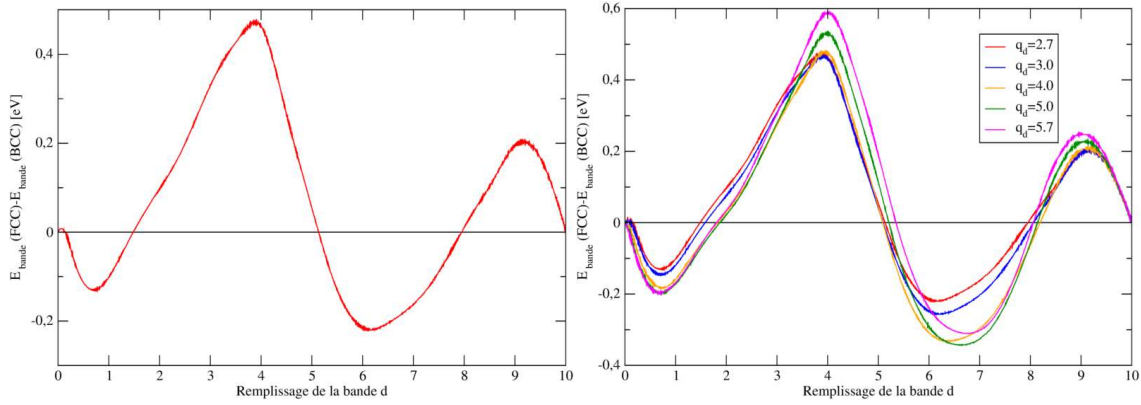


FIGURE 50 – Différence d'énergie de bande entre FCC et BCC en fonction du remplissage de la bande d pour $n_{\text{coeff}}=20$ (gauche) et impact du paramètre q_d (droite).

remplissage les poches de stabilité des phases mais ne permet pas de retrouver une bonne stabilité pour le Zr. La seconde serait de jouer sur le remplissage électronique, et ne plus

$q_d =$	2.7	3.0	3.5	4.0	5.0	5.7
β_1^{BCC}/β_0	~ 1.08	~ 1.09	~ 1.10	~ 1.12	~ 1.15	~ 1.17
β_2^{BCC}/β_0	~ 0.72	~ 0.69	~ 0.65	~ 0.61	~ 0.54	~ 0.50

TABLE 12 – Rapports entre intégrales de saut à l'équilibre (β_0) et aux distances de premiers (β_1^{BCC}) et seconds (β_2^{BCC}) voisins BCC.

considérer que le Zr possède strictement 3 électrons d . La poche de stabilité FCC en début de remplissage de la bande d est atteignable en diminuant le nombre d'électrons d du Zr. Ce jeu sur le remplissage électronique est utilisé dans d'autres travaux, comme par exemple dans le cas du NiC [2]. La combinaison de ces deux arrangements permettrait de retomber sur un Zr stable en FCC pour un remplissage de 2 électrons d .

11.1.4 Perspectives sur l'utilisation des potentiels Zr pur en Monte-Carlo

Cette première étape de la validation du potentiel donne des indications sur les utilisations réalistes qui pourront être faites des potentiels Zr pur. La prise en compte des orbitales spd entraîne des complications par rapport au traitement d seule du Zr si l'on s'intéresse à la transférabilité pour des phases de compacités vraiment différentes, avec l'apparition d'un comportement très irrégulier. Cependant, l'utilisation de la bande d seule permet de résoudre l'allure irrégulière du potentiel mais pas de retrouver une bonne stabilité.

Dans la perspective d'une utilisation du potentiel pour des calculs Monte-Carlo, les calculs en d seule pourront être faits à des coûts numériques bien moins élevés qu'en spd . La convergence en d seule est en effet atteinte bien plus rapidement : dès $n_{\text{coeff}}=6$ contre $n_{\text{coeff}}=10$. De plus, en d seule pour $n_{\text{coeff}}=2$, il semblerait que le choix de terminer la fraction continue avec les derniers coefficients a_N , b_N calculés permette une bonne approximation du calcul convergé, au moins pour la stabilité relative des phases. Cette piste peut être gardée en tête et étudiée pour d'autres grandeurs physiques. Ce possible 'raccourci' permettrait une exploration à moindre coût en d seule. C'est d'ailleurs

l'option choisie par certains auteurs dans le cadre du FMA (Fourth-Moment Approximation) [2].

Enfin, les vitesses de convergence comparées entre d seule et spd donnent envie d'utiliser le potentiel d seule pour une exploration thermostatique, reposant sur l'énergétique. Et ce quitte à revenir sur un modèle spd une fois une configuration stable trouvée pour tirer davantage d'informations sur la structure électronique si nécessaire. Dans le cas d'une exploration spd , l'ajustement énergétique permet d'avoir une dépendance en distance de l'énergie plus proche de la DFT. La tentative de réconciliation entre les deux potentiels spd (cf. paragraphe 9.3) indique qu'il serait possible d'avoir ponctuellement accès à des grandeurs de structures électroniques précises en incluant une dépendance en distance des niveaux électroniques. Le caractère ponctuel de cette connaissance vient de l'impossibilité de dériver un potentiel cohérent avec des niveaux atomiques s et p fluctuant dans le cadre de la présente méthodologie.

L'étude de la transférabilité des potentiels Zr pur donne déjà une première idée des possibles ouverts par ces nouveaux outils.

11.2 Validation sur des grandeurs physiques

Parmi les grandeurs que l'on cherche à reproduire en utilisant les potentiels Zr pur, on peut distinguer deux catégories. Les premières ne nécessitent pas de relaxation, et peuvent être déduites des courbes d'énergie totale en fonction de la distance interatomique. Il n'y a alors pas de limitations en temps de calculs, tous les potentiels sont utilisables, avec un degré de précision maximale. Les secondes sont elles obtenues en relaxant les systèmes traités : il faut trouver le meilleur compromis entre précision et temps de calcul.

La première étape de cette validation porte sur les grandeurs physiques d'équilibre classiques comme la distance interatomique d'équilibre, l'énergie de cohésion, le Bulk Modulus. Ensuite seront présentées une étude de la compacité du Zr HCP et une étude de la surface 100 du Zr FCC. Enfin, l'étude de la lacune, partiellement relaxée, clôturera la validation du potentiel Zr pur.

11.2.1 Détermination des grandeurs physiques d'équilibre

A partir des courbes d'énergie totale en fonction de la distance interatomique (ou du volume atomique), on peut tirer :

- la distance interatomique d'équilibre ;
- l'énergie de cohésion ;

Le Bulk Modulus ne se tire pas directement de la courbe d'énergie totale. Il est relié à la courbure de celle-ci autour du minimum *via* :

$$B_0 = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (11.5)$$

Une autre façon de tirer le Bulk Modulus est d'ajuster une courbe d'énergie totale en fonction du volume atomique sur l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (11.6)$$

Où $B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{P=0}$. Cette dernière option est celle utilisée ici.

Ces trois grandeurs sont déterminées pour les phases FCC et HCP en utilisant les trois potentiels Zr pur : *spd* BS, *spd* NRG et *d* seule. Les valeurs que nous avons obtenues en DFT sont aussi données. Elles sont récapitulées dans le tableau 13 et le tableau 14

Structure	Potentiel :	<i>spd</i> BS	<i>spd</i> NRG	<i>d</i> seule	DFT
FCC	r_0 [Å]	3.18	3.17	3.20	3.20
	E_{coh} [eV]	-6.138	-6.193	-6.118	-6.179
	B_0 [GPa]	99	92	88	95
HCP	r_0 [Å]	3.20	3.18	3.22	3.20
$c/a = 1.633$	E_{coh} [eV]	-6.206	-6.265	-6.136	-6.288
	B_0 [GPa]	86	92	94	95

TABLE 13 – Tableau des grandeurs physiques Zr pur.

contient quelques valeurs issues de la littérature⁹. Notre étude du Zr HCP porte pour

	Expérimentales	DFT	EAM
r_0 [Å]	3.23, $c/a=1.593$	3.23, $c/a=1.600$	3.23, $c/a=1.598$
E_{coh} [eV]	-6.32 ^b		
B_0 [GPa]	97	95	-

TABLE 14 – Tableau des grandeurs physiques du Zr hcp issues de la littérature. Valeurs expérimentales : Ref. [3] et ^b Ref. [4], valeurs DFT : Ref. [5], valeurs EAM : Ref. [6].

l'instant sur une structure parfaitement compacte. Or, comme l'indiquent les valeurs issues de la littérature (tableau 14), le rapport c/a observé pour du Zr HCP s'écarte du rapport correspondant à la compacité maximale, à savoir $c/a = 1.633$. C'est pourquoi on cherche à étudier la compacité du Zr HCP avec notre potentiel.

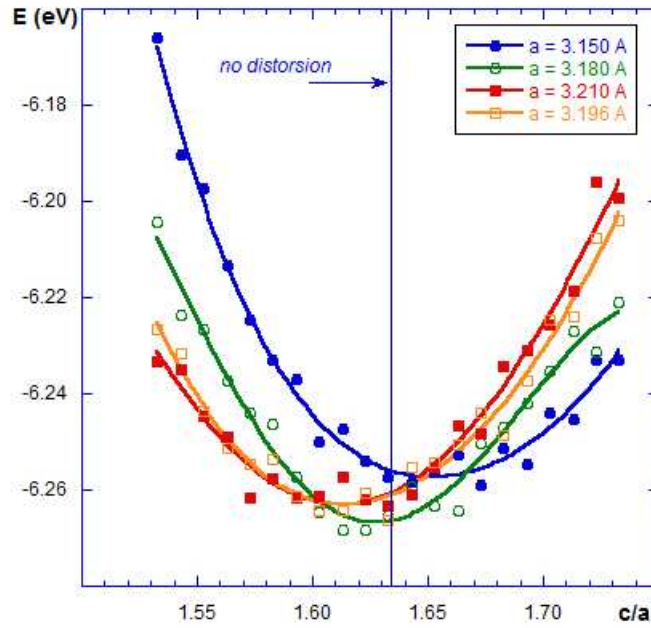
11.2.2 Etude de la compacité du Zr HCP

Jusqu'à présent, tous les résultats présentés pour la phase HCP sont issus de calculs réalisés sur une structure parfaitement compacte. A compacité maximale, on a comme rapport entre les deux axes de la structure HCP :

$$\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{3}}{6} \approx 1.633 \quad (11.7)$$

Pour différentes valeurs de a , on étudie l'énergie de la phase HCP en fonction du rapport c/a , qui varie entre 1.533 et 1.733 par pas de 0.1 (cf. Fig. 51), avec le potentiel *spd* NRG. Des courbes de tendance sont tirées des points ainsi calculés. Une tendance observable est que pour une valeur de a croissante, la configuration la plus stable correspond à un rapport c/a décroissant. En effet, pour un APF (*Atomic Packing Factor*) donné, si a augmente, c/a diminue en réaction.

9. Un potentiel SMA pour le Zr pur est ajusté en annexe et validé sur les mêmes grandeurs que les potentiels au n -ième moment.

FIGURE 51 – Zr HCP : étude du rapport c/a pour différents a .

Ces différentes courbes confirment la valeur minimale du r_0 déjà déterminée pour le HCP avec le potentiel énergétique : $a = 3.18 \text{ \AA}$ permet d'obtenir la configuration la plus stable. Cependant, la structure est la plus stable pour un rapport c/a moins élevé que sa valeur maximale, de l'ordre de 1.61. Par comparaison avec les valeurs données pour le Zr HCP (cf. tableau 14), avoir un rapport c/a inférieur à la valeur de compacité maximale est cohérent : le rapport déterminé en DFT est de 1.60 contre 1.61 dans notre cas.

11.2.3 Etude de la surface 100 du Zr FCC

On s'intéresse à l'étude d'une surface dans la perspective de l'étude d'interfaces entre la matrice de zirconium pur et des précipités d'hydrures, qui peuvent être décomposées en surfaces de différentes orientations.

La surface 100 du FCC est construite en supprimant la condition aux limites périodiques selon une des directions du cube, ici selon x . Tous les atomes de surface sont donc équivalents. Pour cette étude, la surface est relaxée de la façon la plus simple : on fait varier la distance interplan entre le plan de surface et le plan suivant, sans déplacer les autres plans. Pour la configuration d'équilibre, qui correspond à une distance interatomique de $3.17 \text{ \AA}$, le déplacement imposé au plan de surface est compris entre $\pm 10\%$ du paramètre de maille d'équilibre ($a_0 = 4.48 \text{ \AA}$), par pas de 1%.

Pour chaque configuration testée, on étudie également l'impact du nombre de plans pris en compte dans le calcul de cette énergie de surface. Si N plans sont considérés, seuls ces plans là peuvent être composés de sites, tous équivalents, d'énergie différente de celle du volume.

L'évolution de l'énergie de site en fonction du plan considéré est présentée figure 52, et le détail de l'évolution de l'énergie d'un plan donné en fonction de la relaxation du plan de surface est donnée figure 53. Ces deux représentations soulignent que seuls les

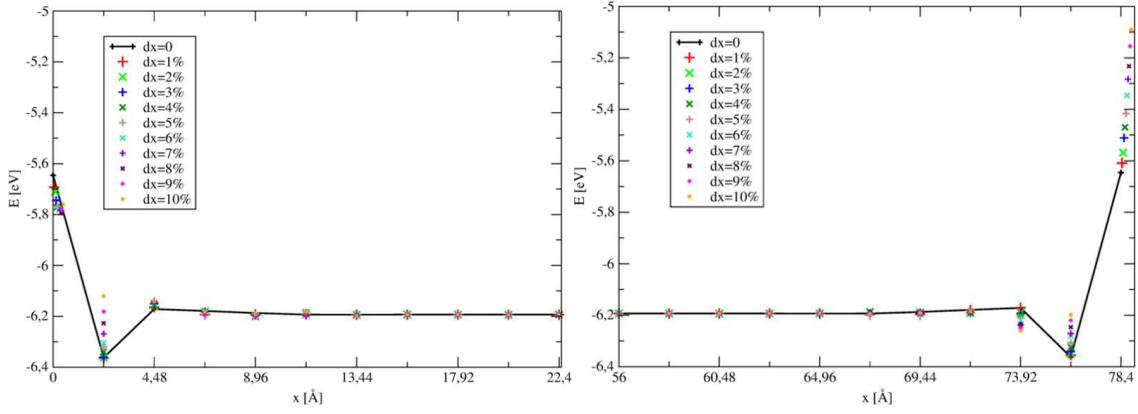


FIGURE 52 – Zr FCC : étude de la surface en compression (gauche) et en dilatation (droite).

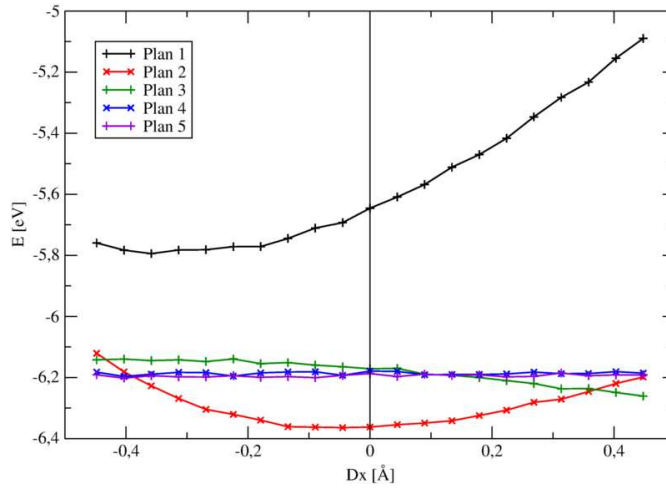


FIGURE 53 – Zr FCC : étude de la surface en compression (gauche) et en dilatation (droite).

trois premiers plans, incluant la surface, sont très impactés par la présence de celle-ci. Au-delà de 5 plans après la surface, les atomes retrouvent quasiment l'énergie de volume. Sachant que les calculs sont faits avec 10 étages de la fraction continue, ce qui correspond au vingtième moment, ce n'est pas la précision du calcul liaisons fortes qui limite le nombre de plans affectés par la présence de la surface.

L'énergie de la surface 100 est calculée comme suit :

$$E_{100} = \sum_{i=1}^{n_P} (e_i - E_0) \quad (11.8)$$

où n_P correspond au nombre de plans considérés, e_i est l'énergie d'un site du plan i et E_0 l'énergie de référence, qui est celle calculée dans les mêmes conditions (même potentiel, même précision du calcul liaisons fortes) pour un site d'une boîte parfaite. Pour un calcul fait avec le potentiel Zr pur *spd* énergétique sur une structure FCC de paramètre de maille $a = 4.48 \text{ Å}$ et en prenant $n_{coef}=10$, E_0 vaut -6,19338 eV.

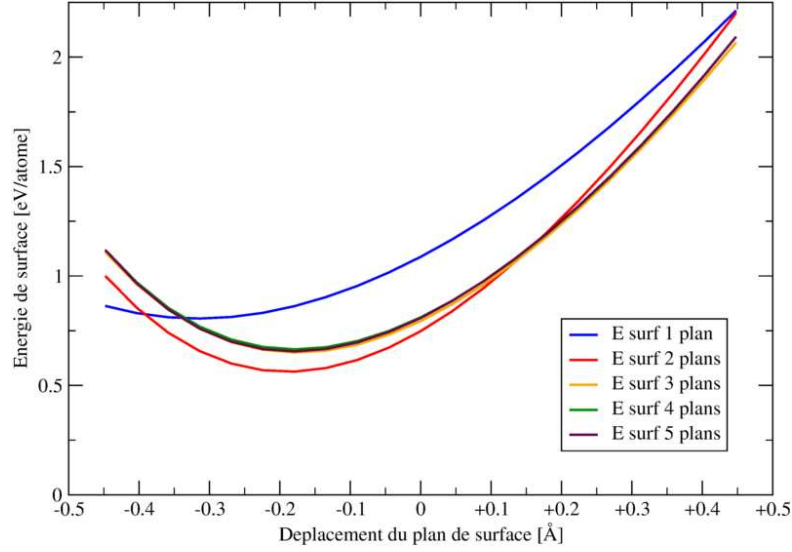


FIGURE 54 – Zr FCC : étude de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans considérés. Un déplacement de 0 du plan de surface correspond à la distance interplan d'équilibre du volume pour $a=4.48$ Å, les déplacements sont faits par pas de 1% du paramètre de maille (0.0448 Å).

Afin de cerner la vitesse de convergence du calcul de l'énergie de surface, on l'étudie pour un nombre variable de plans pris en compte, compris entre 1 et 5 (cf. Fig. 54). À partir de trois plans, la convergence est atteinte. De façon attendue, l'énergie de surface est minimisée lorsque le plan de surface se rapproche du plan sous-jacent.

Le rapprochement optimal calculé ici est de $4\% a_0 \approx 0.18$ Å, ce qui correspond au rapprochement donné dans [7] pour une surface 0001 du HCP. La valeur d'énergie de surface 100 FCC déterminée selon (11.8) est de 0.65 eV/atome de surface. Elle est inférieure à

Surface	Energie de surface [eV/atome]	Ref.
0001 HCP	0.82	EAM [8]
0001 HCP/FCC	1.18	DFT 8 couches [7]
0001 HCP	0.85	TB-LMTO [9]
111 FCC	0.68	TB-LMTO [9]
0001 HCP	1.29	Méthode FCD, DFT GGA [10]
0001 HCP	1.14	Expérimentale [11]

TABLE 15 – Valeurs disponibles dans la littérature de l'énergie de surface du Zr HCP.

celles trouvées dans la littérature (tableau 15). Notons que ces dernières ne concernent pas la même surface puisqu'il s'agit de la surface (0001) du HCP. De plus, dans nos calculs, seul le plan de surface est relaxé, ce qui n'est pas le cas des références prises ici. Ces différences de méthode de calcul de l'énergie de surface ne permettent pas de comparer directement les valeurs issues de la littérature à celle calculée avec notre potentiel Zr pur. Elles sont du même ordre de grandeur, ce qui augure d'une reproduction correcte de l'énergie de surface par ce potentiel.

11.2.4 Détermination de grandeurs nécessitant une relaxation : étude d'une lacune.

On cherche à valider notre potentiel en l'utilisant comme modèle énergétique dans une relaxation Monte-Carlo. Dans le cas du Zr pur, cette validation est faite sur un défaut ponctuel : la lacune, qui correspond à un site atomique laissé vacant alors qu'il devrait être occupé. Une autre catégorie de défauts ponctuels sont les auto-interstitiels, qui correspondent à la présence d'un atome additionnel en dehors d'un site du réseau cristallin considéré. Ces deux types de défaut ponctuel correspondent aux défauts liés à l'irradiation : ils sont couramment étudiés dans le cas du Zr pur. Un matériau irradié est, au final, vu comme une matrice lacunaire, les auto-interstitiels étant plus facilement mobiles. Ainsi, la lacune est ici étudiée, d'abord avec le potentiel *spd* énergétique puis avec le potentiel *d* seule.

Etude de la lacune en *spd*

Pour cette étude, le choix est fait de privilégier la précision du calcul liaisons fortes. En *spd*, on considère qu'un calcul est convergé à partir de $n_{\text{coef}}=10$, ce qui est coûteux en temps de calcul. Par conséquent, on profite du caractère très localisé de la lacune pour ne relaxer que les premières sphères de voisinage du défaut. Cette relaxation est faite pour du Zr FCC. Pour $n_{\text{coef}}=10$ à la distance interatomique d'équilibre, un site parfait a une énergie $E_0 = -6.19338$ eV. L'évolution de l'énergie des atomes voisins de la lacune en fonction de leur rang de voisinage est détaillée dans le tableau 16, ce qui justifie de faire des calculs prenant en compte au maximum les quatre premières sphères de voisinage de la lacune.

Deux relaxations sont faites : l'une permet une relaxation des premiers voisins de la la-

Rang de voisinage	Multiplicité	Energie [eV]
1	12	-5.87911
2	6	-6.14977
3	24	-6.24528
4	12	-6.24171
5	24	-6.19303
E_0	volume	-6.19338

TABLE 16 – Evolution de l'énergie en fonction du rang de voisinage autour de la lacune.

cune seulement, l'autre des quatre premières sphères de voisinages. Les valeurs relaxées de l'énergie de lacune sont détaillées dans le tableau 17.

L'impact du voisinage n'est pas négligeable pour le calcul non relaxé de la lacune. Ne

Voisins pris en compte	E de lacune non-relaxée [eV]	E de lacune relaxée [eV]
1	3.77	3.75
1+2+3+4	2.21	2.07

TABLE 17 – Impact du voisinage relaxé sur l'énergie de formation d'une lacune non-relaxée et relaxée.

considérer que les premiers voisins entraîne une augmentation de 70% de l'énergie de

lacune par rapport au calcul fait avec les quatre premières sphères de voisinage. Cet impact reste constant après relaxation. On ne peut calculer une énergie de lacune en se limitant aux premiers voisins, ce qui est cohérent avec les énergies de site détaillées dans le tableau 16.

Par rapport aux valeurs issues de la littérature, qui sont calculées pour du Zr HCP (cf.

Référence	E de lacune [eV]
[4] Expérience	> 1.50
[12] Potentiels	1.74
[13] semi-empiriques	1.79
[14] DFT GGA	1.86

TABLE 18 – Valeurs de l'énergie de lacune du Zr HCP issues de la littérature.

tableau 18), nos énergies de lacune (cf. tableau 17) semblent légèrement surestimées. Comme on ne s'intéresse qu'aux quatre premières sphères de voisinage, les environnements de voisins du FCC et du HCP ne sont pas exactement identiques (cf. Fig. 45) ce qui pourrait expliquer une part de ce décalage. Prendre davantage de voisins permet aussi de se rapprocher des valeurs déjà calculées : un calcul prenant des sphères additionnelles de voisinage pourrait également contribuer à réduire ce petit écart.

Enfin, pour quantifier la relaxation autour de la lacune, on s'intéresse aux distances moyennes à la lacune des différentes sphères de voisins (cf. tableau 19). On constate que cette relaxation reste minime. Même dans le cas où seuls les premiers voisins sont relaxés, qui correspond à la relaxation maximale en terme de distance, le rapprochement moyen est de l'ordre du millièème de la distance initiale.

Dist. à la lacune	Non-relaxée [Å]	Relaxée 1 vois. [Å]	Relaxée 1+2+3+4 vois. [Å]
1° voisins variation	3.16784	3.16520 $\sim -0.08\%$	3.16588 $\sim -0.06\%$
2° voisins variation	4.48	-	4.47840 $\sim -0.04\%$
3° voisins variation	5.48686	-	5.48623 $\sim -0.01\%$
4° voisins variation	6.33568	-	6.33645 $\sim +0.01\%$

TABLE 19 – Impact de la relaxation sur les distances moyennes à la lacune des sphères de voisinages.

Etude de la lacune en bande d seule

De façon analogue aux calculs de lacune faits en spd , l'énergie de formation d'une lacune est ici calculée en utilisant le potentiel d seule. Les valeurs obtenues avant et après relaxation sont détaillées tableau 20. Elles sont bien inférieures à celles obtenues à l'aide du potentiel spd (tableau 17) et à celles issues de la littérature (tableau 18).

Outre le fait que l'hybridation spd est négligée, la principale différence entre les potentiels spd et d seule tient à l'introduction d'une constante C dans le dernier (11.4), qui correspond à la contribution électronique des bandes sp . Cette constante, ajustée sur une structure parfaite, ne dépend pas de l'environnement. L'étude de la lacune amène à se

Voisins pris en compte	E de lacune non-relaxée [eV]	E de lacune relaxée [eV]
1	1.45	1.04
1+2+3+4	1.28	0.84

TABLE 20 – Energie de lacune non relaxée et relaxée, calculée avec le potentiel d seule.

questionner sur la forme de cette constante vu les valeurs d'énergie de lacune obtenues. On peut envisager une dépendance de C à son environnement local, par exemple qu'elle dépende du nombre de voisins du site atomique considéré.

Ainsi, une relaxation est effectuée en donnant à la constante C la forme d'une interaction de paire. Dans ce cas, $C_{paire} = C/12$, et le potentiel d seule prend alors l'allure suivante :

$$E_{tot}(r) = E_{bande}^{d \text{ seule}}(r) + \sum_n A e^{-p\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} + \sum_n C_{paire} \quad (11.9)$$

Les valeurs d'énergie de formation de lacune obtenues de la sorte sont présentées tableau 21. Elles retrouvent les ordres de grandeur des valeurs calculées avec le potentiel spd , et se rapprochent aussi des valeurs de la littérature. Là encore, l'énergie de formation d'une lacune semble légèrement surestimée. De même, prendre davantage de sphères de voisinage en compte permettrait vraisemblablement de se rapprocher de la valeur calculée en DFT par exemple.

Enfin, cette étude de la lacune en d seule amène à se questionner sur la transférabilité du

Voisins pris en compte	E de lacune non-relaxée [eV]	E de lacune relaxée [eV]
1 - C_{paire}	2.62	2.23
1+2+3+4 - C_{paire}	2.45	2.01

TABLE 21 – Energie de lacune non relaxée et relaxée, calculée avec le potentiel d seule en prenant une constante C_{paire} .

potentiel en bande d seule pour des structures de compacité très différente avec une contribution électronique constante des bandes sp . Cette piste pourrait être explorée dans la perspective d'un développement plus poussé de potentiel en bande d seule prenant en compte la contribution des bandes sp *via* une constante.

12 Validation du potentiel Zr-H

12.1 Détermination des grandeurs physiques d'équilibre

L'ajustement en distance du potentiel Zr-H (paragraphe 10.2.2) est fait en prenant comme référence d'énergie $E_{coh} = 0$ eV. Ce choix vient de la difficulté de trouver une référence fiable d'énergie d'atome isolé dans le cas du système ZrH_2 en DFT. Le potentiel ajusté avec cette référence sur l'énergie de cohésion comporte une constante additionnelle, qui modifie simplement le niveau de l'énergie de référence. De l'allure du potentiel, on peut, comme pour le Zr pur, extraire quelques grandeurs physiques d'équilibre : la configuration d'équilibre et un bulk modulus, également ajusté sur l'équation d'état de Birch-Murnaghan (11.6). Elles sont détaillées tableau 22, et mises en regard des

	Potentiel Zr-H	DFT
a_0 [Å]	4.80	4.82
B_0 [GPa]	135	135

TABLE 22 – Grandeurs d'équilibre du ZrH_2 : notre potentiel *vs* nos calculs DFT.

grandeurs extraites de nos calculs DFT. L'accord est, sans surprise (cf. Fig. 41), très bon.

12.2 Energie de formation de ZrH_2

Tester la transférabilité du potentiel Zr-H passe par la comparaison de différentes phases d'hydrures entre elles. Cette comparaison peut se baser sur les énergies de formation de ces différentes phases. Il faut ainsi clarifier ce qu'on entend par énergie de formation. Elle est ici définie comme la différence entre l'énergie de cohésion de la phase et les énergies de cohésion de ses composants isolés, ce qui se traduit pour la phase ZrH_2 par :

$$E_f^{\text{ZrH}_2} = E_{\text{coh}}^{\text{ZrH}_2} - E_{\text{coh}}^{\text{Zr}} - E_{\text{coh}}^{\text{H}_2} \quad (12.1)$$

où les termes $E_{\text{coh}}^{\text{ZrH}_2}$ et $E_{\text{coh}}^{\text{Zr}}$ sont calculés grâce aux potentiels liaisons fortes. Des valeurs de $E_{\text{coh}}^{\text{H}_2}$ sont disponibles dans la littérature [15; 16; 17]. Notons que l'énergie de cohésion $E_{\text{coh}}^{\text{H}_2}$ est celle de la molécule H_2 , donc plutôt à une énergie de formation.

De plus, on doit déterminer la valeur de l'énergie de cohésion de ZrH_2 pour pouvoir calculer l'énergie de formation de ZrH_2 (12.1). A notre connaissance, seules des énergies de formations de phases d'hydrures les une par rapport aux autres sont disponibles dans la littérature, comme par exemple dans [18]. Afin d'avoir une idée de l'énergie de cohésion d'un tel système, on a extrapolé de la courbe DFT sa valeur asymptotique $E_{\text{lim}}(a)$ (cf. Fig. 55). L'allure choisie pour cet ajustement est :

$$E_{\text{lim}}(a) = C_{\text{lim}} - A_{\text{lim}} e^{-q_{\text{lim}} \left(\frac{a}{a_0} - 1 \right)} \quad (12.2)$$

Les valeurs ajustées des trois paramètres C_{lim} , A_{lim} et q_{lim} sont détaillées dans le tableau 23. C_{lim} correspond à la valeur extrapolée de l'énergie de cohésion du système ZrH_2 .

C_{lim}	17.45 eV
A_{lim}	20.71
q_{lim}	1.5

TABLE 23 – Paramètres de l'extrapolation de la référence d'énergie DFT pour ZrH_2 .

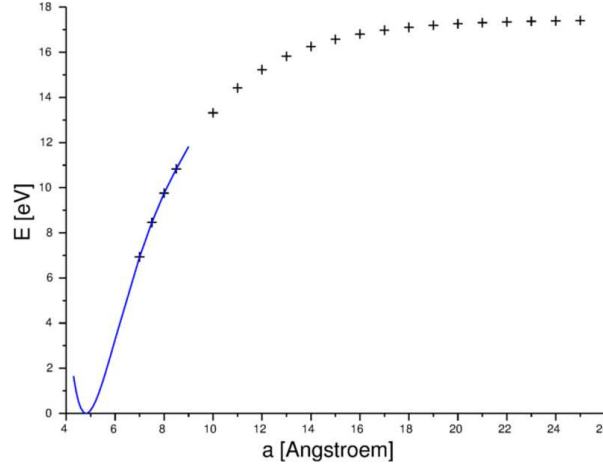


FIGURE 55 – DFT : évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille (courbe bleue) et extrapolation de la référence d'énergie (croix noires).

Vues les incertitudes sur notre détermination de l'énergie de cohésion DFT pour ZrH_2 , nous retiendrons comme valeur 17 eV. Vu l'accord entre les courbes DFT et liaisons fortes (Fig. 41), on retrouve la même valeur d'énergie de cohésion pour ZrH_2 en liaisons fortes. L'énergie de dissociation de H_2 calculée en DFT est de l'ordre de 4.50-4.54 eV [15; 16], et de 4.75 eV déterminée expérimentalement [17]. Grâce aux valeurs de l'énergie de cohésion calculées en liaisons fortes, on trouve suivant (12.1) comme valeur d'énergie de formation de ZrH_2 :

$$E_f^{\text{ZrH}_2} = 2 \text{ eV/atome} \quad (12.3)$$

12.3 Energie de solution de l'hydrogène dans une matrice Zr pur FCC

De façon générale, l'énergie de mise en solution peut être définie comme la différence entre l'énergie du système contenant l'impureté et celle du système parfait et de l'atome impureté dans son propre volume. Ici, comme Udagawa [15], on considère plutôt celle de l'impureté de H dans la molécule H_2 , $\frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$, où $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)=4.5$ eV. Si l'on considère que l'impureté d'hydrogène modifie les énergies de site de x atomes de Zr pur dans la matrice FCC parfaite, l'énergie de solution de l'hydrogène dans cette matrice s'écrit :

$$\Delta E_S = E_{\text{tot}}(\text{Zr}_x\text{H}) - E_{\text{tot}}(\text{Zr}_x) - \frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (12.4)$$

ce qui revient à :

$$\Delta E_S = \sum_x [E_{\text{tot}}(\text{Zr})^{\text{Zr}_x\text{H}} - E_{\text{tot}}(\text{Zr})^{\text{Bulk}}] + E_{\text{tot}}(\text{H})^{\text{Zr}_x\text{H}} - \frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (12.5)$$

ce que l'on peut décomposer en termes de bande et répulsifs :

$$\begin{aligned} \Delta E_S = & \sum_x [E_{\text{band}}(\text{Zr})^{\text{Zr}_x\text{H}} + E_{\text{rep}}(\text{Zr} - \text{H})^{\text{Zr}_x\text{H}} - E_{\text{band}}(\text{Zr})^{\text{Bulk}}] \\ & + E_{\text{band}}(\text{H})^{\text{Zr}_x\text{H}} + \sum_{\text{voisins}} E_{\text{rep}}(\text{Zr} - \text{H})^{\text{Zr}_x\text{H}} - \frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \end{aligned} \quad (12.6)$$

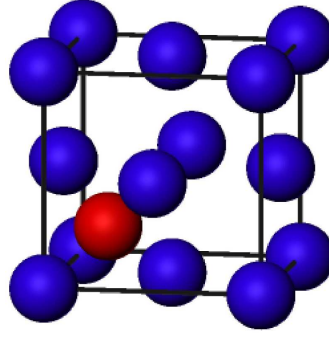


FIGURE 56 – Impureté d'hydrogène en position tétraédrique (rouge) dans du Zr FCC (bleu).

L'atome d'hydrogène est inséré en un site tétraédrique, dans une matrice Zr FCC à l'équilibre avec $r_0=3.17$ Å pour le potentiel Zr pur *spd* énergétique (Fig. 56). Cette impureté est un défaut localisé, qui ne perturbe que localement la matrice de Zr. D'ailleurs, si l'on reprend les rayons de coupure définis pour le potentiel Zr-H (10.2.3), seuls les quatre premiers voisins de l'hydrogène voient cet atome dans leur première sphère de voisinage.

La présence d'hydrogène induit l'apparition de nouvelles intégrales de saut β' décrivant les interactions Zr-H, d'un nouveau terme répulsif issu de ces mêmes interactions et un décalage des niveaux ϵ_s et ϵ_p du Zr (cf. paragraphe 10). Cependant, on a vu précédemment (tableau 9) que ces décalages sont davantage dûs à la distance interatomique Zr-Zr qu'à la présence d'hydrogène. Ici, on se trouve à la distance interatomique Zr-Zr du Zr pur. Par conséquent, tous les atomes de Zr conservent ici leurs niveaux atomiques d'origine, y compris au voisinage de l'impureté d'hydrogène.

Dans le cas qui est le nôtre de défaut localisé, le niveau de Fermi est fixé par le volume et reste le même autour du défaut. Il vaut $E_F = 8.516$ eV pour du Zr FCC avec un paramètre de maille de 4.48 Å qui correspond à la configuration d'équilibre du potentiel (cf. tableau 13). La DOS du système Zr_4H est donnée figure 57 : elle représente la DOS cumulée sur les cinq atomes comparée à la DOS cumulée sur quatre atomes de Zr pur. On observe l'apparition d'un pic en dehors de la largeur de bande du volume, aux alentours de -0.7 eV. Ce pic implique de revoir la terminaison de la fraction continue, qui ne

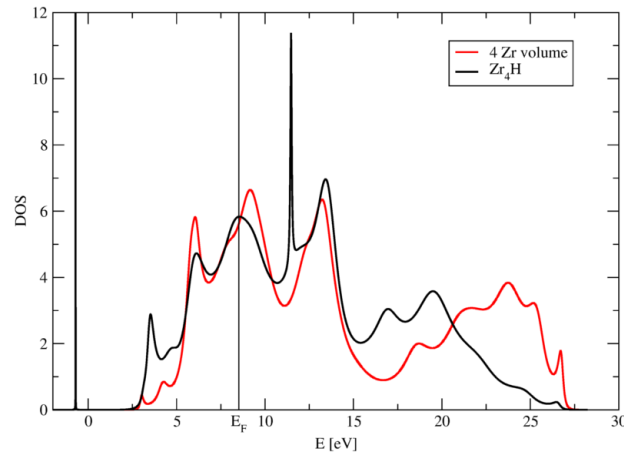


FIGURE 57 – DOS de 4 atomes Zr FCC du volume (rouge) et de Zr_4H (noir), $a=4.48$ Å.

permet pas de traiter l'apparition d'un gap. Son intégration entraîne des complications

calculatoires.

Ces problèmes techniques réglés, on est en mesure d'estimer l'impact de l'hydrogène grâce à l'étude du système Zr_4H . Au niveau de Fermi du volume, ce système comporte 17.21 électrons (vs. 17 comme remplissage non perturbé) et les remplissages partiels sont détaillés dans le tableau 24. L'énergie de dissolution de l'hydrogène dans du zirconium

C	Remplissage Zr_4H [e^-]	Remplissage Zr volume [e^- /atome]
Zr_4H total	17.21	-
4 Zr total	16.13 (4.03 e^- /atome)	4.00
4 Zr d	11.69 (2.92 e^- /atome)	2.89
4 Zr sp	4.44 (1.11 e^- /atome)	1.11
H	1.08	-

TABLE 24 – Paramètres de l'extrapolation de la référence d'énergie DFT pour ZrH_2 .

pur (12.6) vaut :

$$\Delta E_S = -14.24 \text{ eV} \quad (12.7)$$

Cette valeur élevée, *a priori* surprenante, vient de deux termes :

- le terme de bande de l'hydrogène, de -11.16 eV, qui n'est guère compensé car le terme répulsif Zr-H vaut 0.39 eV par atome de Zr voisin et le terme $\frac{1}{2}E_{tot}(H_2)$ ne vaut que 2.25 eV ;
- l'écart entre l'énergie de bande des Zr du système Zr_4H et celle du volume, respectivement de -16.36 et -15.37 eV, qui est de plus multiplié par quatre. Là encore, le terme répulsif Zr-H ne le compense que partiellement.

Dans le cadre d'une analyse en interactions de paire de l'énergie de mélange en fonction de la concentration de l'espèce dissoute, l'énergie de solution correspond à la tangente à l'origine de cette courbe [19], ce qui augure d'une forte pente.

Faute de données disponibles dans la littérature, il est difficile de commenter davantage cette valeur.

12.4 Etude de la tétragonalisation de la phase ZrH_2

On s'intéresse maintenant à la capacité du potentiel Zr-H, ajusté sur une phase parfaitement cubique, à reproduire la tétragonalisation qui correspond de fait à la phase d'hydrures ϵ , de stoechiométrie ZrH_2 . La phase cubique δ correspond, elle, à une stoechiométrie $\text{ZrH}_{1.67}$. Des données DFT [15; 20] donnent comme valeurs de tétragonalisation de ZrH_2 respectivement $a = 5.02 \text{ \AA}$ et $c/a = 0.883$ et $a = 4.99 \text{ \AA}$ et $c/a = 0.884$. Pour des paramètres de maille compris entre $a = 4.40 \text{ \AA}$ et $a = 5.20 \text{ \AA}$, on étudie l'évolution de l'énergie totale du système ZrH_2 en fonction du rapport c/a (Fig. 58), lequel varie entre 0.8 et 1.2 par pas de 0.01. De ces nombreuses données est tirée la courbe qui minimise l'énergie de ZrH_2 en fonction du rapport c/a (Fig. 59) : le paramètre de maille a n'est pas constant au long de cette évolution.

Ainsi, le potentiel Zr-H reproduit bien une tétragonalisation du système ZrH_2 , qui le stabilise pour un paramètre de maille $a = 5.05 \text{ \AA}$ avec un rapport $c/a = 0.89$. Ces valeurs sont très proches de celles calculées en DFT, ce qui assure la capacité du potentiel Zr-H à reproduire cette propriété.

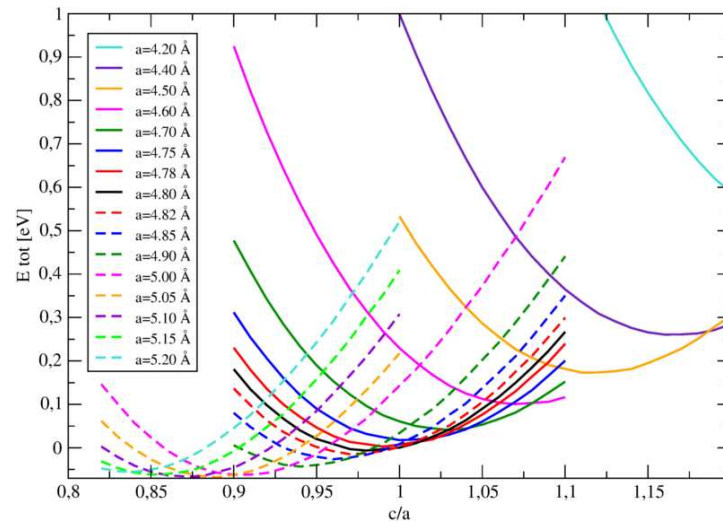


FIGURE 58 – Pour différents paramètres de maille a donnés, évolution de l'énergie totale ZrH_2 en fonction du rapport c/a .

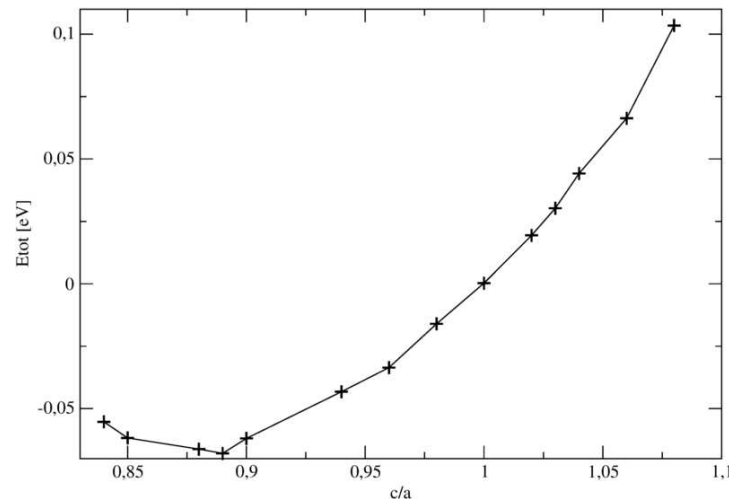


FIGURE 59 – Energie minimisée en fonction du rapport c/a pour ZrH_2 .

Références

- [1] A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss. Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 65 :092106, 2002.
- [2] H. Amara, J.-M. Roussel, C. Bichara, J.-P. Gaspard, and F. Ducastelle. Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals : Application to the Ni-C system. *Phys. Rev. B*, 79 :014109, 2009.
- [3] E. S. Fisher and C. J. Renken. Single-crystal elastic moduli and the hcp $\rightarrow$ bcc transformation in Ti, Zr, and Hf. *Phys. Rev.*, 135 :A482–A494, 1964.
- [4] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1972.
- [5] F. Willaime. Ab initio study of self-interstitials in hcp-Zr. *Journal of Nuclear Materials*, 323 :205 – 212, 2003.

- [6] M. I. Mendelev and G. J. Ackland. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in Zirconium. *Philosophical Magazine Letters*, 87 :349–359, 2007.
- [7] M. Yamamoto, C. T. Chan, and K. M. Ho. First-principles calculations of the surface relaxation and electronic structure of Zr(0001). *Phys. Rev. B*, 50 :7932–7939, Sep 1994.
- [8] S.P. Chen. Anomalous relaxations of (0001) and (1010) surfaces in hcp metals. *Surface Science*, 264 :L162 – L168, 1992.
- [9] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Phys. Rev. B*, 46 :7157–7168, 1992.
- [10] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollár. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411 :186 – 202, 1998.
- [11] W.R. Tyson and W.A. Miller. Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62 :267 – 276, 1977.
- [12] R.C. Pasianot and A.M. Monti. A many body potential for α -Zr. application to defect properties. *Journal of Nuclear Materials*, 264 :198–205, 1999.
- [13] G. J. Ackland, S. J. Wooding, and D. J. Bacon. Defect, surface and displacement-threshold properties of α -zirconium simulated with a many-body potential. *Philosophical Magazine A*, 71 :553–565, 1995.
- [14] C. Domain. Ab initio modelling of defect properties with substitutional and interstitials elements in steels and Zr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 351 :1 – 19, 2006. Proceedings of the Symposium on Microstructural Processes in Irradiated Materials.
- [15] Y. Udagawa, M. Yamaguchi, H. Abe, N. Sekimura, and T. Fuketa. Ab initio study on plane defects in zirconium–hydrogen solid solution and zirconium hydride. *Acta Materialia*, 58 :3927 – 3938, 2010.
- [16] D. C. Patton, D. V. Porezag, and M. R. Pederson. Simplified generalized-gradient approximation and anharmonicity : Benchmark calculations on molecules. *Phys. Rev. B*, 55 :7454–7459, 1997.
- [17] Y. Fukai. *The Metal–Hydrogen System*. Springer, Berlin, 1993.
- [18] C. Domain, R. Besson, and A. Legris. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system : I. Bulk properties. *Acta Materialia*, 50 :3513 – 3526, 2002.
- [19] F. Ducastelle. *Order and phase stability in alloys*. Springer, 1991.
- [20] R. Quijano, R. de Coss, and D. J. Singh. Electronic structure and energetics of the tetragonal distortion for TiH_2 , ZrH_2 , and HfH_2 : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 80 :184103, 2009.

Cinquième partie

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer les outils permettant de clarifier le diagramme de phase zirconium-hydrogène grâce à la modélisation à l'échelle atomique. Bien que ce système soit très étudié pour la sûreté nucléaire, des incertitudes demeurent sur la cinétique de précipitation des hydrures, qui fragilisent les gainages combustibles. La modélisation à l'échelle atomique du système Zr-H permettrait de dissocier les différents mécanismes en jeu (température, concentration en hydrogène, contraintes locales) afin de mieux connaître et comprendre le diagramme de phase. La qualité des prédictions sur la précipitation d'hydrures en serait renforcée.

L'étude atomistique du système Zr-H nécessite d'alimenter les méthodes thermostatiques usuelles (Dynamique Moléculaire, Monte-Carlo) avec un modèle énergétique fiable et transférable. Le potentiel interatomique utilisé doit répondre à des exigences nombreuses et élevées. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de potentiels intermédiaires entre potentiels semi-empiriques (SMA, EAM), peu coûteux en temps de calculs mais peu transférables, et calculs *ab initio* de type DFT, trop coûteux pour alimenter des modèles thermostatiques. C'est dans cette perspective qu'a été développée une méthodologie globale de dérivation de potentiels en liaisons fortes au n -ième moment avec la prise en compte de l'hybridation *spd* des métaux de transition, habituellement négligée.

Cette méthodologie a été mise en place pour l'étude du système zirconium pur, et s'est avérée plus ardue que prévue. Pour ajuster de façon cohérente un potentiel en liaisons fortes sur des grandeurs issues de calculs DFT, des nombreux choix doivent être faits face à la variété des chemins possibles. Leur exploration, et en particulier la prise en compte de l'hybridation *spd*, a permis d'ajuster des potentiels pertinents pour le Zr pur, avec un bref retour vers des modèles en bande *d* seule, qui peuvent être suffisants si les problèmes traités ne nécessitent pas la considération de l'hybridation.

Une attention particulière a été portée à l'équilibre à trouver entre structure électronique et énergétique. Dans le cas où l'hybridation doit être prise en compte, ce compromis consiste à ajuster les paramètres du terme répulsif et la dépendance en distance des intégrales de saut pour reproduire au mieux la variation de l'énergie totale avec la distance et à décaler les niveaux atomiques pour assurer une cohérence de charges par orbitale (*sp* ou *d*). Dans la perspective d'une utilisation du potentiel comme modèle énergétique pour des simulations thermostatiques, c'est bien l'énergétique qu'il faut reproduire le plus fidèlement possible, en gardant la meilleure connaissance accessible de structure électronique.

Cette méthodologie a ensuite été étendue avec succès au système métal-hydrogène. Le potentiel Zr-H a été développé bien plus rapidement que celui du Zr pur, ce qui conforte la transférabilité de la méthodologie mise au point au cours de cette thèse.

Pour les deux systèmes étudiés, Zr et Zr-H, les potentiels dérivés ont été validés sur différentes grandeurs physiques et sur leurs transférabilités à différentes phases. Cette dernière caractéristique leur confère une vraie capacité à être utilisés pour l'exploration thermostatique du diagramme de phase Zr-H.

Ce travail laisse de larges perspectives ouvertes grâce au développement de potentiels

suffisamment précis permettant de répondre aux questions soulevées expérimentalement. L'exploration atomistique du diagramme de phase Zr-H est aujourd'hui envisageable. La méthode Monte-Carlo Grand-Canonique (GCMC) permettra d'observer et d'étudier la précipitation d'hydrures en fonction de la concentration en hydrogène dans le zirconium, sans ou sous contraintes. Les différents paramètres (température, concentration en hydrogène et contraintes) pourront ainsi être découplés pour améliorer la compréhension des résultats expérimentaux et du phénomène de précipitation des hydrures. L'interface entre matrice et précipités pourra aussi être caractérisée, permettant une estimation des contraintes générées par celle-ci.

Au delà de l'étude classique du diagramme de phase en thermostatistique (Monte-Carlo couplé à un potentiel en liaisons fortes), un retour à un modèle d'Ising *via* des interactions de paires pour l'exploration du diagramme de phase Zr-H fait l'objet d'un post-doctorat dans le cadre de l'ANR SIZHYP (Stress Influence on Zirconium Hydrides Precipitation). Ces interactions effectives pourront être directement dérivées du potentiel que nous avons établi, et le passage sur réseau rigide simplifiera grandement les calculs. Une autre piste serait d'utiliser des approches de type Dynamique Moléculaire, pour étudier les contraintes aux interfaces entre zirconium et hydrures par exemple. Disposer des forces est alors nécessaire : elles pourraient être tirées de dérivées numériques de l'énergie, faute d'une forme analytique disponible.

De plus, il sera intéressant d'étudier à la cinétique des transformations de phases, plus particulièrement afin de mieux comprendre le retard à la reprécipitation observé expérimentalement. L'outil alors indiqué est une modélisation basée sur des approches de type Monte-Carlo cinétique (KMC). Ces approches KMC, également basées sur une description des systèmes sur réseau rigide, devraient tirer parti des interactions de paires effectives dérivées à partir de notre potentiel.

Au-delà de ces perspectives, ce travail a vocation à donner un guide détaillé des nombreuses étapes d'une dérivation de potentiel basé sur l'approximation des liaisons fortes. Il répond à un réel besoin en potentiels fiables pour la modélisation atomistique des matériaux. La méthodologie mise en place ouvre la voie au développement de potentiels permettant l'étude de métaux de transition pour lesquels l'hybridation *spd* ne peut être négligée. Le développement de potentiels pour la modélisation des composés mettant en jeu des métaux de transition associés à des éléments covalents tels que les carbures et les nitrures métalliques ou les siliciures est également rendu possible.

Annexe : Potentiel SMA pour le Zirconium pur

A Ajustement

Les paramètres du potentiel ont été ajustés, aux seconds voisins (avec un raccord polynomial entre seconds et troisièmes voisins) pour reproduire la distance d'équilibre r_0 et l'énergie de cohésion E_{coh} données dans [1] et le module de compressibilité B donné dans [2], soit : $r_0 = 3.17 \text{ \AA}$, $E_{coh} = -6.32 \text{ eV}$, $B = 95 \text{ GPa}$ et quelques points d'une courbe de référence de variation de l'énergie totale avec la distance. Pour la courbe de référence, deux possibilités existent : soit une courbe d'énergie issue de calculs DFT (comme pour le potentiel spd à N moments), soit la courbe donnée par l'équation d'état universelle [3; 4]. Nous avons testé successivement l'une et l'autre de ces possibilités, conduisant aux variations d'énergie portées sur la figure 60. On voit sur cette figure d'une part que la

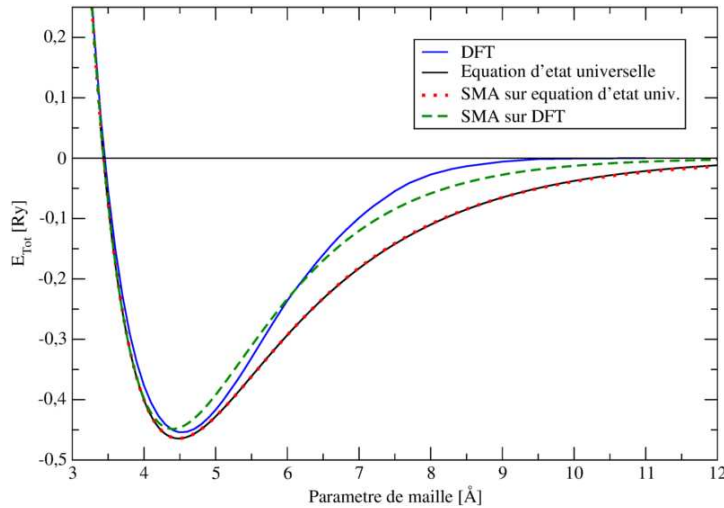


FIGURE 60 – Courbes d'énergie totale en fonction du paramètre de maille du Zr FCC : calculs DFT, équation d'état universelle et potentiels SMA ajustés sur la DFT et sur l'équation d'état universelle.

courbe d'énergie totale DFT diffère sensiblement de celle issue de l'équation universelle aux grandes distances. Cet écart va dans le sens d'un comportement du zirconium s'écartant du comportement universel des métaux de transition, le rendant plus difficile à bien modéliser. D'autre part l'ajustement du potentiel SMA est meilleur quand il est fait sur l'équation universelle que sur les calculs DFT. Cela rappelle les soucis rencontrés à grande distance pour le potentiel à N moments. Un meilleur accord du potentiel SMA avec la courbe DFT serait probablement accessible en prenant davantage de voisins en compte, sachant qu'ici on s'est limité aux seconds voisins.

Ainsi, nous avons choisi de conserver l'ajustement sur l'équation universelle, qui est de surcroît plus cohérent avec une démarche d'ajustement à partir de données 'expérimentales' plutôt qu'issues de calculs de structure électronique sophistiqués. On aboutit au jeu de paramètres suivant : $p=7.376$, $q= 2.492$, $A=0.269$, $\beta= 2.693$. Notons que le paramètre de dépendance en distance des intégrales de saut, q , a une valeur proche de

celles trouvées en *spd* énergétique ($q = 2.3$) et en bande d seule au n -ième moment ($q_d = 2.7$).

B Validation et transférabilité

Afin de tester la validité de ce potentiel, nous l'avons utilisé pour comparer les stabilités des phases FCC et HCP (a priori hors du domaine de validité du potentiel), calculer les énergies de surface (100) et (111) du FCC et (0001) du HCP, des lacunes dans ces deux structures et enfin la valeur optimale du rapport c/a pour le HCP.

En ce qui concerne les stabilités relatives, on trouve une stabilité erronée, mais totalement marginale ($\Delta E = 0.00004$ eV/at !), de la phase FCC. Cette différence d'énergie n'est pas pertinente puisqu'elle résulte de la présence de deux troisièmes voisins dans la queue du prolongement polynomial. Les surfaces et la lacune ont été relaxées par dynamique moléculaire, ce qui est facile en SMA puisqu'on dispose d'une expression analytique des forces. On calcule les énergies de surface et les relaxations du premier plan, ainsi que les énergies de formation de lacune, portées dans le tableau 25. Elles sont comparées au potentiel au n -ième moment et aux valeurs issues de la littérature (expérimentales et DFT). Les valeurs des énergies de surface sont en accord avec celles calculées avec le

	E_{surf} [eV/atome]	Relaxation de surface [% a_0]	E_{lac} [eV]	Compacité HCP c/a (a [Å])
FCC SMA	0.65 (100)	-3 % (100)	1.57	
	0.52 (111)	-3 % (111)		
HCP SMA	0.51 (0001)	-6 % (0001)	1.56	1.633 (3.17)
FCC NMA	0.65 (100)	-4 % (100)	2.07	
HCP NMA				1.61 (3.18)
Exp.	1.14 (0001) [5]		> 1.50 [1]	1.593 (3.23) [6]
FCC DFT	0.68 [7]			
HCP DFT	0.85 [7]		1.86	1.60 (3.23) [8]

TABLE 25 – Tableau de validation du potentiel SMA Zr pur.

potentiel *spd*, et comme toujours en SMA, plus faibles que les valeurs expérimentales. De ce point de vue, la double prise en compte de l'hybridation et d'un plus grand nombre de moments ne semble pas améliorer sensiblement le calcul des énergies de surface. Les relaxations sont elles-aussi du même ordre de grandeur. En ce qui concerne la lacune, les énergies sont trouvées plus faibles qu'avec le potentiel *spd* à N moments qui, de ce point de vue, améliore un peu l'accord avec l'expérience.

Enfin, nous avons étudiés la compacité de la phase HCP, afin de déterminer une possible variation du rapport c/a par rapport à sa valeur idéale ($c/a=1.633$). Pour cela, nous avons fait varier la distance d'équilibre autour de sa valeur d'équilibre ($r_0 = 3.17$ Å), et pour chacune de ces valeurs nous avons optimisé le rapport c/a . On obtient ainsi les courbes portées sur la figure 61. On retrouve bien d'une part la tendance du système à vouloir rester à volume constant (la valeur optimale de c/a diminue quand a augmente). Par ailleurs, la valeur d'équilibre est obtenu pour le rapport idéal ($c/a=1.633$) pour le paramètre d'équilibre du potentiel ($r_0 = 3.17$ Å). De ce point de vue, on n'observe pas

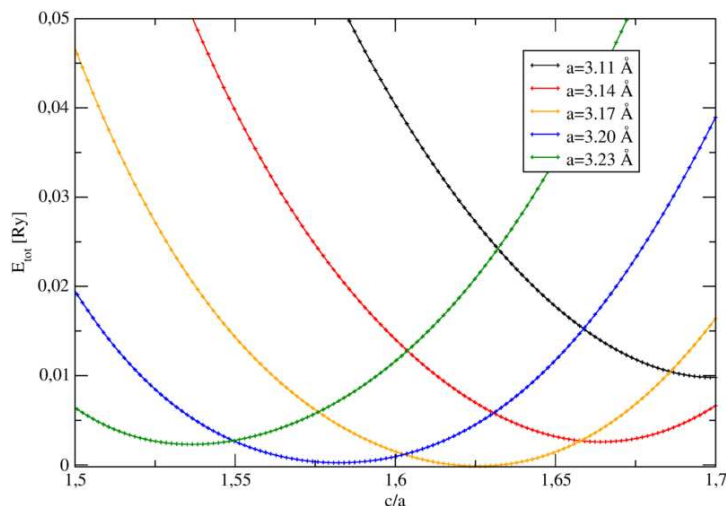


FIGURE 61 – Zr HCP : Energie totale en fonction du rapport c/a pour différentes valeurs de a calculée avec le potentiel SMA.

la légère diminution observée expérimentalement et dans les calculs DFT et qui est bien reproduite par le potentiel *spd*.

Références

- [1] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1972.
- [2] G. Simmons and H. Wang. *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties : a handbook*. MIT Press, 1971.
- [3] J.H. Rose, J. Ferrante, and J.R. Smith. Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :675–678, 1981.
- [4] D. Spanjaard and M.-C. Desjonquères. Comment on universal features of bonding in metals. *Phys. Rev. B*, 30 :4822–4827, 1984.
- [5] W.R. Tyson and W.A. Miller. Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62 :267 – 276, 1977.
- [6] E. S. Fisher and C. J. Renken. Single-crystal elastic moduli and the hcp $\rightarrow$ bcc transformation in Ti, Zr, and Hf. *Phys. Rev.*, 135 :A482–A494, 1964.
- [7] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Phys. Rev. B*, 46 :7157–7168, 1992.
- [8] F. Willaime. Ab initio study of self-interstitials in hcp-Zr. *Journal of Nuclear Materials*, 323 :205 – 212, 2003.
