Le calcul « premiers principes » : une science indiscutable ? Un contrexemple avec la famille des aluminates

Jean-Claude CRIVELLO [1], Alexander PISCH [2], Alain PASTUREL[2]

[1] Univ. Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France
[2] Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, F-38000 Grenoble, France

Résumé :

Les calculs *ab initio* connaissent un grand succès depuis une décennie grâce à leur simplicité d'utilisation pour obtenir des résultats considérés comme fiables, là où les expériences semblent difficiles. Hormis des cas singuliers, comme ceux des systèmes à électrons fortement corrélés, il est admis que les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent d'obtenir des structures de bandes électroniques et d'en extraire des grandeurs thermodynamiques « infaillibles » comme celles des chaleurs de formation.

Le système Ca–Al–O est un cas intéressant pour contredire les idées reçues du paragraphe précédent. En effet, l'enthalpie de réaction de la phase grossite $CaAl_4O_7$ (Fig. 1), entre la chaux vive et l'alumine :

$$CaO + 2\ Al_2O_3 \rightarrow CaAl_4O_7,$$

est estimée expérimentalement à -14.4±2 kJ/mol [1] et -21.3±4.9 kJ/mol [2], alors que les valeurs obtenues par DFT à 0K diffèrent selon le choix de la fonctionnelle d'exchange et de corrélation les plus usuelles entre -10 et +66 kJ/mol.

Issue des discussions menées au sein du groupe de travail « Calcul & Modélisation » du GDR ThermatHT, l'étude du système Ca–Al–O a fait l'objet d'un benchmark complet en DFT où l'influence de différents facteurs (fonctionnelles, contribution vibrationnelle, …) a été testée afin d'analyser l'origine de la dispersion observée dans les résultats théoriques.

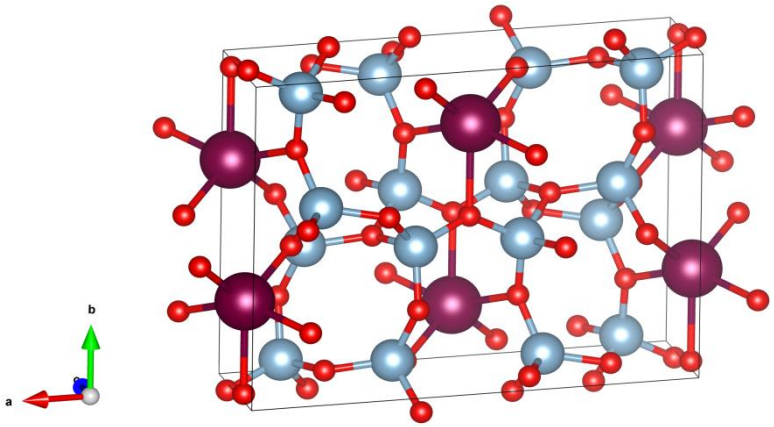

Fig.1. *Représentation de structure cristallographique de la phase grossite $CaAl_4O_7$, groupe d'espace C2/c (15).*

[1] Ayed, F., Sorrentino, F., Castanet, R., 1994. Determination par calorimetrie de dissolution des enthalpies de formation de quelques silicates, aluminates et alumino-silicates de calcium. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 41, 755–766.

[2] Geiger, C.A., Kleppa, O.J., Mysen, B.O., Lattimer, J.M., Grossman, L., 1988. Enthalpies of formation of $CaAl_4O_7$ and $CaA_{l2}O_{19}$ (hibonite) by high temperature, alkali borate solution calorimetry. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 1729–1736.